

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-010786

(43)Date of publication of application : 15.01.2004

(51)Int.Cl. C09K 11/59 C09K 11/08 C09K 11/65
 09K 11/66 C09K 11/67 C09K 11/80
 /H01J 61/44

(21)Application number : 2002-167166

(71)Applicant : NICHIA CHEM IND LTD

(22)Date of filing : 07.06.2002

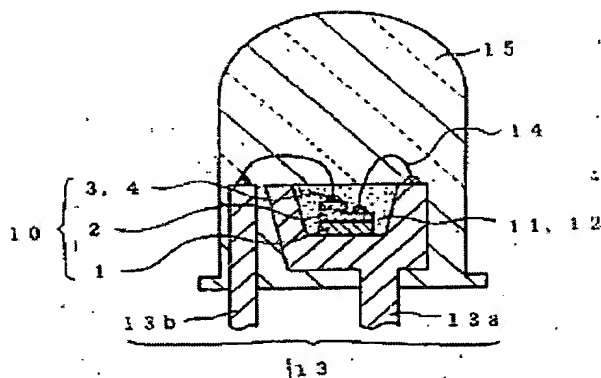
(72)Inventor : TAMAOKI HIROTO
 TAKASHIMA MASARU
 KAMESHIMA MASATOSHI

(54) FLUORESCENT MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a light-emitting device emitting slightly reddish warm-colored white light in high luminous efficiency and obtain a fluorescent material to be used in combination with a blue-light emitting element, or the like, and having an emission spectrum extending from yellow to red region.

SOLUTION: The light-emitting device contains an Mn-doped Sr-Ca-Si-N:Eu, Z-type silicon nitride fluorescent material 11 (Z is a rare earth element such as Pr, La and Tb) having an emission spectrum extending from yellow to red regions by converting the wavelength of a part of an emission spectrum excited by a blue-light emitting element 10.



Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

[Claim(s)]

[Claim 1]

It is the fluorescent substance which has the 2nd emission spectrum at least one or more to a field which carries out wavelength conversion of a part of 1st emission spectrum [at least], and is different from said 1st emission spectrum,

Said fluorescent substance is L·M·N·Eu and Z (L contains at least one or more sorts chosen from the group which consists of II ** of Be, Mg, calcium, Sr, Ba, and Zn.). M contains at least one or more sorts chosen from the group which consists of IV ** of C, Si, germanium, Sn, Ti, Zr, and Hf. N is nitrogen. Eu is a europium. Z is rare earth elements. it is -- fluorescent substance characterized by things.

[Claim 2]

It is the fluorescent substance which has the 2nd emission spectrum at least one or more to a field which carries out wavelength conversion of a part of 1st emission spectrum [at least], and is different from said 1st emission spectrum,

Said fluorescent substance is L·M·O·N·Eu and Z (L contains at least one or more sorts chosen from the group which consists of II ** of Be, Mg, calcium, Sr, Ba, and Zn.). M contains at least one or more sorts chosen from the group which consists of IV ** of C, Si, germanium, Sn, Ti, Zr, and Hf. O is oxygen. N is nitrogen. Eu is a europium. Z is rare earth elements. it is -- fluorescent substance characterized by things.

[Claim 3]

It is the fluorescent substance which has the 2nd emission spectrum at least one or more to a field which carries out wavelength conversion of a part of 1st emission spectrum [at least], and is different from said 1st emission spectrum,

Said fluorescent substance is a fluorescent substance characterized by being calcium·Si·N·Eu and Z system or Sr·Si·N·Eu, and Z system or Sr·calcium·Si·N·Eu, and Z system (Z being rare earth elements.) silicon nitride.

[Claim 4]

It is the fluorescent substance which has the 2nd emission spectrum at least one or more to a field which carries out wavelength conversion of a part of 1st emission spectrum [at least], and is different from said 1st emission spectrum,

Said fluorescent substance is a fluorescent substance characterized by being calcium·Si·O·N·Eu and Z system or Sr·Si·O·N·Eu, and Z system or Sr·calcium·Si·O·N·Eu, and Z system (Z being rare earth elements.) silicon nitride.

[Claim 5]

For said Z, 4 is [claim 1 characterized by at least one or more sorts in Y, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, and Lu containing thru/or] a fluorescent substance given in any 1 term at least.

[Claim 6]

For the addition of said Z, 5 is [claim 1 characterized by being 10.0 or less % of the weight thru/or] a fluorescent substance given in any 1 term at least.

[Claim 7]

The content of said O is a fluorescent substance given in claim 2 characterized by being 3.0 or less % of the weight to the total amount of presentations, or either of 4.

[Claim 8]

7 is [claim 1 characterized by Mn being added by said fluorescent substance thru/or] a fluorescent substance given in any 1 term at least.

[Claim 9]

The addition of Mn of said fluorescent substance is a fluorescent substance according to claim 8 characterized by being 0.001-0.3 mols to corresponding L and corresponding Sr-calcium, and Sr and calcium.

[Claim 10]

The addition of Mn of said fluorescent substance is a fluorescent substance according to claim 8 characterized by being 0.0025-0.03 mols to corresponding L and corresponding Sr-calcium, and Sr and calcium.

[Claim 11]

For said fluorescent substance, 10 is [claim 8 characterized by the amount of residuals of Mn being 5000 ppm or less thru/or] a fluorescent substance given in any 1 term at least.

[Claim 12]

For said fluorescent substance, 11 is [claim 1 characterized by at least one or more sorts chosen from the group which consists of Mg, Sr, Ba, Zn, calcium, Ga, In, B, aluminum, Cu, Li, Na, K, Re, nickel, Cr, Mo, O, and Fe containing thru/or] a fluorescent substance given in any 1 term at least.

[Claim 13]

For said fluorescent substance, 12 is [claim 1 characterized by mean particle diameter being 3 micrometers or more thru/or] a fluorescent substance given in any 1 term at least.

[Claim 14]

The light emitting device which has the 1st emission spectrum,

The fluorescent substance which has the 2nd emission spectrum at least one or more to a field which carries out wavelength conversion of said a part of 1st emission spectrum [at least], and is different from said 1st emission spectrum,

Even if few, it is luminescence equipment which it has,

Said fluorescent substance is luminescence equipment characterized by the thing of

claim 1 thru/or 13 for which the fluorescent substance of a publication is used for any 1 term at least.

[Claim 15]

Said fluorescent substance is luminescence equipment according to claim 14 characterized by the thing of the yttrium aluminum oxide fluorescent substance activated with the cerium, the yttrium gadolinium aluminum oxide fluorescent substance activated with the cerium, and the yttrium gallium aluminum oxide fluorescent substance activated with the cerium for which any one or more is contained at least.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]

This invention relates to the fluorescent substance used for the luminescence equipment used for the lighting of a display, the back light for liquid crystal, a fluorescent lamp, etc., especially luminescence equipment.

[0002]

[Description of the Prior Art]

Luminescence equipment is small and power efficiency carries out luminescence of a good vivid color. Moreover, since the light emitting device used for a light emitting device lamp is a semiconductor device, it does not have the worries about a ball piece etc. Furthermore an initial actuation property is excellent and it has the description that it is strong to the repeat of an oscillation or on-off burning. Since it has such an outstanding property, luminescence equipment is used as various kinds of light sources.

[0003]

The luminescence equipment which emits light in the different luminescent color from the light of a light emitting device is developed by mixing and emitting the light of the light emitting device by which carries out wavelength conversion of a part of light of a light emitting device with a fluorescent substance, and wavelength conversion is not carried out with the light concerned by which wavelength conversion was carried out.

For example, in the case of white luminescence equipment, the fluorescent substance is thinly coded by the light emitting device front face of the source of luminescence. This light emitting device is a blue light emitting device using an InGaN system ingredient. Moreover, the YAG system fluorescent substance expressed with the empirical formula of $3(Y, Gd)(\text{aluminum, Ga})_5O_{12}$ is used for the coding layer.

The luminescent color of white luminescence equipment is obtained by the principle of the color mixture of light. After carrying out incidence of the blue glow emitted from the light emitting device into a fluorescent substance layer and it repeats that

absorption and dispersion how many times within a layer, it is emitted outside. On the other hand, the blue glow absorbed by the fluorescent substance works as a source of excitation, and emits yellow fluorescence. This yellow light and blue glow mix together, are carried out, and it is visible to human being's eyes as white.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

However, since luminescence by the side of the long wavelength of a light field was hard to be obtained, the well-known luminescence equipment which emits light white had turned into a little pale white luminescence equipment. Especially, the lighting for the display of a shop front, the lighting for medical sites, etc. are set, and the white luminescence equipment of the warm color system which wore redness a little is called for strongly. Moreover, generally compared with an electric bulb, the life of a light emitting device is long, and since it is gentle to people's eyes, the white luminescence equipment near an electric bulb color is called for strongly.

[0005]

Usually, if redness increases, the luminescence property of luminescence equipment will fall. **** which human being's eyes sense produces the sensation of brightness on the electromagnetic wave of 380-780nm field. Although it is expressed, there is a visibility property as one index. The visibility property is a crest type and 550nm has become a peak. When the electromagnetic wave same near 580nm - 680nm which is the wavelength region of a redness component, and near 550nm has carried out incidence, the direction of the wavelength region of a redness component is because it senses dark. Therefore, in order to sense the brightness of same extent as green and a blue field, as for a red field, the incidence of the electromagnetic wave of high density is needed.

[0006]

Moreover, by the time the fluorescent substance of the conventional red luminescence does not have enough effectiveness and endurance by blue glow excitation and they put it in practical use from near-ultraviolet, it will not have resulted.

[0007]

Therefore, this invention aims at offering the white luminescence equipment of the warm color system with good luminous efficiency which wore redness a little. Moreover, it aims at offering the fluorescent substance which has an emission spectrum to a red field from the yellow used combining a blue light emitting device etc. Furthermore, it aims at offering the fluorescent substance with which improvement in effectiveness and endurance was achieved.

[0008]

[Means for Solving the Problem]

It is the fluorescent substance which has the 2nd emission spectrum at least one or more to a field which this invention carries out wavelength conversion of a part of 1st emission spectrum [at least], and is different from said 1st emission spectrum in order to solve the above-mentioned technical problem, and said fluorescent substance is L·M·N·Eu and Z (L contains at least one or more sorts chosen from the group which consists of II ** of Be, Mg, calcium, Sr, Ba, and Zn.). M contains at least one or more sorts chosen from the group which consists of IV ** of C, Si, germanium, Sn, Ti, Zr, and Hf. N is nitrogen. Eu is a europium. Z is rare earth elements. it is -- it is related with the fluorescent substance characterized by things. Thereby, improvement in luminous efficiency, such as high brightness and high quantum efficiency, can be aimed at. Moreover, the temperature characteristic can offer a very good fluorescent substance. With the combination of Eu which is an activator, and the rare earth elements Z which are co-activating agent, co-activating agent plays a role of a fusing agent, and this demonstrates the flux effectiveness. To achieve improvement in luminous efficiency is considered by this flux effectiveness. Moreover, by playing a role of a fusing agent, co-activating agent demonstrates sensitization and is considered that improvement in luminous efficiency is achieved. Fluorescence sensitization means ***** (ing) the sensitizer which serves as an energy donor in order to raise luminescence reinforcement using an energy transfer operation.

The fluorescent substance concerning this invention is a fluorescent substance which has the 2nd emission spectrum to a field which carries out wavelength conversion of the 1st emission spectrum emitted from sources of luminescence, such as a light emitting device and a lamp, and is different from this 1st emission spectrum.

[0009]

It is the fluorescent substance which has the 2nd emission spectrum at least one or more to a field which this invention carries out wavelength conversion of a part of 1st emission spectrum [at least], and is different from said 1st emission spectrum, and said fluorescent substance is L·M·O·N·Eu and Z (L contains at least one or more sorts chosen from the group which consists of II ** of Be, Mg, calcium, Sr, Ba, and Zn.). M contains at least one or more sorts chosen from the group which consists of IV ** of C, Si, germanium, Sn, Ti, Zr, and Hf. O is oxygen. N is nitrogen. Eu is a europium. Z is rare earth elements. it is -- it is related with the fluorescent substance characterized by things. Thereby, what used the oxide for the raw material can be used. Moreover, containing, while oxygen forms is also considered in the baking process in the production process of the fluorescent substance concerning this invention. Even if it is this case, the fluorescent substance of high luminous efficiency can be offered.

[0010]

This invention carries out wavelength conversion of a part of 1st emission spectrum [at least], it is the fluorescent substance which has the 2nd emission spectrum at least one or more to a different field from said 1st emission spectrum, and said fluorescent substance is related with the fluorescent substance characterized by being calcium-Si-N:Eu and Z system or Sr-Si-N:Eu, and Z system or Sr-calcium-Si-N:Eu, and Z system (Z being rare earth elements.) silicon nitride. Thereby, a long wavelength side can be provided with the fluorescent substance which has the 2nd emission spectrum. It is because wavelength conversion of this 1st emission spectrum is performed and it has the 2nd emission spectrum in the long wavelength side of about 580-700nm, when this principle irradiates the light which has the 1st about 460nm emission spectrum at a fluorescent substance. Moreover, the fluorescent substance of high luminous efficiency can be offered according to the flux effectiveness and the sensitization effectiveness with co-activating agent installation like the above. Moreover, the fluorescent substance with which color tones differ can be offered by making it *****. A color tone is determined by X value and Y value in a chromaticity diagram. For example, in a table 1, the fluorescent substance made to ***** is shifted more to a red side as compared with the fluorescent substance which is not made to *****. The fluorescent substance concerning this invention is very effective to reinforce a redness component. Furthermore, by making it ***** , it can be made short afterglow or can be made long afterglow. For example, when the luminescence equipment using a fluorescent substance is used for a display, since afterglow is so good that it is short, it can use the fluorescent substance of short afterglow.

The 1st emission spectrum is a light from a light emitting device, a light emitting device lamp, etc. which has an emission spectrum in the short wavelength side of 360-495nm. It is desirable that it is the blue light emitting device which mainly has an about 440-480nm emission spectrum. On the other hand, the 2nd emission spectrum carries out wavelength conversion of a part of 1st emission spectrum [at least], and has one or more emission spectra to a different field from the 1st emission spectrum. As for the at least 1 section of this 2nd emission spectrum, it is desirable to have peak wavelength in about 560-700nm. The fluorescent substance concerning this invention has peak wavelength in about 600-680nm.

This invention carries out wavelength conversion of a part of 1st emission spectrum [at least], it is the fluorescent substance which has the 2nd emission spectrum at least one or more to a different field from said 1st emission spectrum, and said fluorescent substance is related with the fluorescent substance characterized by being calcium-Si-O-N:Eu and Z system or Sr-Si-O-N:Eu, and Z system or Sr-calcium-Si-O-N:Eu, and Z system (Z being rare earth elements.) silicon nitride.

Thereby, an oxide raw material can be used. Moreover, the fluorescent substance of high luminous efficiency can be offered according to the flux effectiveness and the sensitization effectiveness with co-activating agent installation like the above.

[0011]

As for said Z, it is desirable that at least one or more sorts in Y, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, and Lu contain. A fluorescent substance with high luminous efficiency can be offered by using Y, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, and Lu among the rare earth elements which are co-activating agent. Among rare earth elements, Y, La, Gd, Lu, etc. do not have an emission center, and this is considered to be based on the flux effectiveness and the sensitization effectiveness. Moreover, among rare earth elements, Pr, Dy, Tb, Ho, Er, etc. have an emission center, and are considered to be based on the sensitization effectiveness.

[0012]

As for the addition of said Z, it is desirable that it is 10.0 or less % of the weight. If the concentration of Z which is the amount of Eu(s) and co-activating agent which are an activator becomes more than the specified quantity, since concentration quenching will arise and decline in luminous efficiency will be produced, it is [above-mentioned] within the limits, and is because it is desirable to add co-activating agent Z.

[0013]

As for the content of said O, it is desirable that it is 3.0 or less % of the weight to the total amount of presentations. Oxygen contains during the presentation of the fluorescent substance concerning this invention. This is for mainly using an oxide for a source material. An oxide raw material is considered to work as a fusing agent. Since it is generally cheap compared with a corresponding metal raw material, an oxide raw material can reduce raw material cost. However, the oxygen under presentation of the fluorescent substance concerning this invention may reduce luminescence brightness. Therefore, it is desirable to remove oxygen out of a system as much as possible. Then, comparison ponderation of the above-mentioned advantage and the demerit is carried out, and the oxygen density under presentation of the above-mentioned fluorescent substance is determined as the above-mentioned range. however, the above -- even if out of range, in order to demonstrate sufficient luminous efficiency, it is not limited to this range.

[0014]

To said fluorescent substance, it is desirable that Mn is added. When the fluorescent substance of Sr-calcium-Si-N:Eu [which added Mn or Mn compound in the production process], and Z system was used, improvement in luminous efficiency, such as luminescence brightness, quantum efficiency, and energy efficiency, was achieved

rather than the fluorescent substance of Sr-calcium-Si-N:Eu and Z systems with which Mn is not added. This promotes diffusion of Eu^{2+} Mn or whose Mn compound is an activator, enlarges particle size, and is considered to be because for crystalline improvement to have been achieved. Moreover, in the fluorescent substance which uses Eu^{2+} as an activator, Mn works as a sensitizer and it thinks because buildup of the luminescence reinforcement of activator Eu^{2+} was aimed at.

Although said fluorescent substance adds Mn or Mn compound in the production process, Mn disperses at the process of baking and only Mn of a minute amount may be contained rather than an addition at the beginning during the presentation of the fluorescent substance which is an end product. Therefore, during the presentation of the fluorescent substance which is an end product, while Mn of an amount smaller than the loadings of the time of addition forms, it is contained.

Although Mn added to an above-mentioned fluorescent substance is added with oxides, such as MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , and MnOOH , or an oxidation hydroxide, in the condition which it may not be limited to this, and the mineral of Mn metal, Mn nitride, imide, an amide, or others is sufficient as, and is beforehand included in other raw materials is usually sufficient as it. O contains said fluorescent substance during the presentation. It is thought that O is introduced from various Mn oxides used as a raw material, or promotes the effectiveness on Eu diffusion by Mn of this invention, grain growth, and a crystal disposition. That is, the effectiveness of Mn addition has the large effectiveness at the time of the same effectiveness being acquired even if it changed Mn compound with metal, the nitride, and the oxide, and using an oxide rather. What O of a minute amount contained during the presentation of a fluorescent substance as a result is manufactured. Even when this uses for Mn compound what does not contain oxygen, O is introduced by the other raw materials of Eu_2O_3 grade, the ambient atmosphere, etc., and even if it does not use the compound which O contains, the above-mentioned technical problem can be solved.

As for the addition of Mn of said fluorescent substance, it is desirable that it is 0.001-0.3 mols to corresponding L and corresponding Sr-calcium, and Sr and calcium. As for especially the addition of Mn of said fluorescent substance, it is desirable that it is 0.0025-0.03 mols to corresponding L and corresponding Sr-calcium, and Sr and calcium. Improvement in luminous efficiency, such as luminescence brightness, energy efficiency, and quantum efficiency, can be aimed at by adding Mn to a fluorescent substance among a raw material or a production process.

[0015]

As for said fluorescent substance, it is desirable that the amount of residuals of Mn is 5000 ppm or less. It is because improvement in luminous efficiency can be aimed at by

adding Mn to said fluorescent substance. However, since Mn disperses at the time of baking etc., the amount of Mn added in a raw material differs from the amount of Mn under presentation after manufacture.

[0016]

As for said fluorescent substance, it is desirable that at least one or more sorts chosen from the group which consists of Mg, Sr, Ba, Zn, calcium, Ga, In, B, aluminum, Cu, Li, Na, K, Re, nickel, Cr, Mo, O, and Fe contain. Improvement in luminous efficiency, such as luminescence brightness and quantum efficiency, can be aimed at by containing component configuration elements, such as Mg and B, at least in said fluorescent substance. Although this reason is not certain, it is thought by containing component configuration elements, such as Mg and B, in basic configuration elements, such as above-mentioned L·M·N·Eu and Z, that the particle size of fine particles is homogeneity and because it becomes large and crystallinity becomes remarkably good. By improving crystallinity, wavelength conversion of the 1st emission spectrum can be carried out efficient, and it can be made the fluorescent substance which has the 2nd emission spectrum with good luminous efficiency. Moreover, the decay characteristic of a fluorescent substance can be adjusted to arbitration. In a display and a display to which a display is continuously performed repeatedly like PDP, the decay characteristic poses a problem. Therefore, afterglow can be stopped by making the basic configuration element of a fluorescent substance contain B, Mg, Cr, nickel, aluminum, etc. in a minute amount. Thereby, the fluorescent substance concerning this invention can be used for displays, such as a display. Moreover, even if additives, such as B, add an oxide like H₃BO₃, as a luminescence property is made not to fall and was mentioned above, O is also set like a diffusion fault and is considered that an important role is shown. Thus, it is because the particle size of a fluorescent substance, crystallinity, and an energy transfer path change, absorption, an echo, and dispersion change and the luminescence property in luminescence equipments, such as ejection of luminescence and light and afterglow, is affected greatly by containing component configuration elements, such as Mg and B, in said silicon nitride. Moreover, Sr, calcium, Ba, etc. are mixed with L·M·N·Eu and the basic configuration element of Z, and serve as mixed crystal. By becoming mixed crystal, it is because peak wavelength can be shifted to a short wavelength or long wavelength side.

As for said fluorescent substance, it is desirable that mean particle diameter is 3 micrometers or more. The mean particle diameter of the above-mentioned silicon nitride to which the fluorescent substance of Sr-calcium·Si·N·Eu [by which Mn is not added], and Z system, Sr-Si·N·Eu, and Z system, calcium·Si·N·Eu, and Z system adds Mn although mean particle diameter is about 1·2 micrometers is 3 micrometers or

more. There is an advantage of luminescence brightness improving, if particle size is large, and optical ejection effectiveness rising by the difference in this particle size.

It is related with the luminescence equipment which is luminescence equipment which has at least the light emitting device which has the 1st emission spectrum, and the fluorescent substance which has the 2nd emission spectrum at least one or more to a field which carries out wavelength conversion of said a part of 1st emission spectrum [at least], and is different from said 1st emission spectrum, and is characterized by using the fluorescent substance concerning this invention for said fluorescent substance. The luminescence equipment which emits light by this in the color which a light emitting device has, and a different color can be offered. For example, the luminescence equipment which emits light in white can be offered by combining blue, yellow, red, the bluish green and green, purplish red, etc. which have the relation of the complementary color. However, it is not restricted white but the luminescence equipment which has the desired luminescent color can be offered. The blue light emitting device which has the 1st about 440-480nm emission spectrum is specifically used. By using the fluorescent substance of Sr-calcium-Si-N:Eu [which carries out wavelength conversion of this 1st emission spectrum, and has the 2nd 600-660nm emission spectrum], and Z system The blue glow which emits light from a blue light emitting device, and the yellowy red colored light by which wavelength conversion was carried out with the fluorescent substance can be mixed, and the luminescence equipment which emits light in the white of the warm color system which wore redness a little can be offered.

What combined the fluorescent substance which has peak wavelength which is not limited only to one kind but is different two or more is sufficient as the fluorescent substance used for luminescence equipment. For example, in the fluorescent substance of Sr-calcium-Si-N:Eu and Z systems, the fluorescent substance of Sr-Si-N:Eu and Z systems has an emission spectrum in about 620nm to having an emission spectrum in about 650nm. The fluorescent substance which has peak wavelength in the location of a request of the wavelength range of 620-650nm can be manufactured by carrying out the amount mixing of requests of this. The luminescence equipment using the fluorescent substance which combined two kinds of this fluorescent substance has the different luminescent color from the luminescence equipment which used one kind of fluorescent substance. The luminescence equipment which has the desired luminescent color by this can be offered.

[0017]

Said fluorescent substance has the desirable thing of the yttrium aluminum oxide fluorescent substance activated with the cerium, the yttrium gadolinium aluminum

oxide fluorescent substance activated with the cerium, and the yttrium gallium aluminum oxide fluorescent substance activated with the cerium for which any one or more is contained at least. There is $\text{Y}_3\text{aluminum}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ as an example of the yttrium aluminum oxide fluorescent substance activated with the cerium. As an example of the yttrium gadolinium aluminum oxide fluorescent substance activated with the cerium, there is $3(\text{Y}_{0.8}\text{Gd}_{0.2})\text{aluminum}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$. As an example of the yttrium gallium aluminum oxide fluorescent substance activated with the cerium, there is $\text{Y}_3(\text{aluminum}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$. By combining with said blue light emitting device the fluorescent substance concerning this invention, the yttrium aluminum oxide fluorescent substance activated with the cerium, the luminescence equipment which emits light in desired white can be offered. Since the luminescence equipment which consists of combination of a blue light emitting device and the yttrium aluminum oxide fluorescent substance activated with the cerium shows a little pale white and is insufficient of the tints of a warm color system, the white luminescence equipment of various tints can be offered by containing the fluorescent substance concerning this invention by being able to compensate the tint of a warm color system and changing the loadings of a fluorescent substance suitably.

[0018]

As mentioned above, the luminescence equipment concerning this invention has technical meaning that the white luminescence equipment of the warm color system with good luminous efficiency which wore redness a little can be offered. Moreover, it has technical meaning that the fluorescent substance which has an emission spectrum to a red field from the yellow used combining a blue light emitting device etc. can be offered.

[0019]

[Embodiment of the Invention]

Hereafter, the fluorescent substance concerning this invention and its manufacture approach are explained using the gestalt and example of operation. It **** and this invention is not limited to the gestalt and example of this operation.

[0020]

The luminescence equipment concerning the gestalt of operation of this invention is luminescence equipment which has at least the light emitting device which has the 1st emission spectrum, and the fluorescent substance which has the 2nd emission spectrum at least one or more to a field which changes said a part of 1st emission spectrum [at least], and is different from said 1st emission spectrum. It explains using drawing 1 as an example of concrete luminescence equipment. Drawing 1 is drawing showing the luminescence equipment concerning this invention.

[0021]

The leadframe 13 to which luminescence equipment was connected conductively with the conductive wire 14 prolonged from the electrode 3 of the positive/negative formed in the upper part of silicon on sapphire 1 at the semi-conductor layer 2 by which the laminating was carried out, and this semi-conductor layer 2, The fluorescent substance 11 and the coating member 12 which were prepared in the cup of leadframe 13a so that the periphery of the light emitting device 10 which consists of this silicon on sapphire 1 and this semi-conductor layer 2 might be covered, the peripheral face of this fluorescent substance 11 and this leadframe 13 -- the wrap mould member 15 -- since -- it is constituted.

[0022]

The semi-conductor layer 2 is formed on silicon on sapphire 1, and the electrode 3 of positive/negative is formed in the same flat-surface side of this semi-conductor layer 2. The luminous layer (not shown) is prepared in said semi-conductor layer 2, and the luminescence peak outputted from this luminous layer has an about 460nm emission spectrum in a blue field in it.

This light emitting device 10 is set to a die bonder, face up is carried out to leadframe 13a in which the cup was prepared, and die bond (adhesion) is carried out to it. A leadframe 13 is transported to a wire bonder after die bond, wire bond is carried out to leadframe 13a by which the negative electrode 3 of a light emitting device was formed in the cup by the gold streak, and wire bond of the positive electrode 3 is carried out to another leadframe 13b.

Next, it transports to mould equipment and a fluorescent substance 11 and the coating member 12 are poured in into the cup of a leadframe 13 with the dispenser of mould equipment. The fluorescent substance 11 and the coating member 12 are beforehand mixed in desired proportion at homogeneity.

After a leadframe 13 is immersed after fluorescent substance 11 impregnation into the mould shuttering with which the mould member 15 was poured in beforehand, shuttering is removed, resin is stiffened and it considers as the luminescence equipment of a shell mold as shown in drawing 1 .

[0023]

Hereafter, the configuration member of the luminescence equipment concerning this invention is explained in full detail.

[0024]

(Fluorescent substance)

The fluorescent substance concerning the gestalt of operation of this invention is L·M·N:Eu, Z or L·M·O·N:Eu, and Z (L contains at least one or more sorts chosen from

the group which consists of II ** of Be, Mg, calcium, Sr, Ba, and Zn.). M contains at least one or more sorts chosen from the group which consists of IV ** of C, Si, germanium, Sn, Ti, Zr, and Hf. N is nitrogen. Eu is a europium. Z is rare earth elements. It is expressed.

Among the fluorescent substance concerning the gestalt of operation of this invention, although calcium-Si-N:Eu and Z system or Sr-Si-N:Eu, and Z system or Sr-calcium-Si-N:Eu, and Z system or calcium-Si-O-N:Eu, and Z system or Sr-Si-O-N:Eu, and Z system or Sr-calcium-Si-O-N:Eu, and Z system silicon nitride fluorescent substance are mainly explained, it is not limited to this.

[0025]

For example, calcium-germanium-N:Eu and Z system, Sr-germanium-N:Eu, and Z system, Sr-calcium-germanium-N:Eu and Z system, calcium-germanium-O-N:Eu, and Z system, Sr-germanium-O-N:Eu and Z system, Sr-calcium-germanium-O-N:Eu, and Z system, Ba-Si-N:Eu and Z system, Sr-Ba-Si-N:Eu, and Z system, Ba-Si-O-N:Eu and Z system, Sr-Ba-Si-O-N:Eu, and Z system, calcium-Si-C-N:Eu and Z system, Sr-Si-C-N:Eu, and Z system, Sr-calcium-Si-C-N:Eu and Z system, calcium-Si-C-O-N:Eu, and Z system, Sr-Si-C-O-N:Eu and Z system, Sr-calcium-Si-C-O-N:Eu, and Z system, Mg-Si-N:Eu and Z system, Mg-calcium-Sr-Si-N:Eu, and Z system, Sr-Mg-Si-N:Eu and Z system, Mg-Si-O-N:Eu, and Z system, Mg-calcium-Sr-Si-O-N:Eu and Z system, Sr-Mg-Si-O-N:Eu, and Z system, calcium-Zn-Si-C-N:Eu and Z system, Sr-Zn-Si-C-N:Eu, and Z system, Sr-calcium-Zn-Si-C-N:Eu and Z system, calcium-Zn-Si-C-O-N:Eu, and Z system, Sr-Zn-Si-C-O-N:Eu and Z system, Sr-calcium-Zn-Si-C-O-N:Eu, and Z system, Mg-Zn-Si-N:Eu and Z system, Mg-calcium-Zn-Sr-Si-N:Eu, and Z system, Sr-Zn-Mg-Si-N:Eu and Z system, Mg-Zn-Si-O-N:Eu, and Z system, Mg-calcium-Zn-Sr-Si-O-N:Eu and Z system, Sr-Mg-Zn-Si-O-N:Eu, and Z system, calcium-Zn-Si-Sn-C-N:Eu and Z system, Sr-Zn-Si-Sn-C-N:Eu, and Z system, Sr-calcium-Zn-Si-Sn-C-N:Eu and Z system, calcium-Zn-Si-Sn-C-O-N:Eu, and Z system, Sr-Zn-Si-Sn-C-O-N:Eu and Z system, Sr-calcium-Zn-Si-Sn-C-O-N:Eu, and Z system, Mg-Zn-Si-Sn-N:Eu and Z system, Mg-calcium-Zn-Sr-Si-Sn-N:Eu, and Z system, Sr-Zn-Mg-Si-Sn-N:Eu and Z system, Mg-Zn-Si-Sn-O-N:Eu, and Z system, The fluorescent substance of various combination, such as Mg-calcium-Zn-Sr-Si-Sn-O-N:Eu and Z system, Sr-Mg-Zn-Si-Sn-O-N:Eu, and Z system, can be manufactured.

Although it is desirable that at least one or more sorts in Y, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, and Lu contain as for Z which is rare earth elements, Sc, Sm, Tm, and Yb may contain it. These rare earth elements are mixed in a raw material in the condition, such as an oxide besides a simple substance, imide, and an amide. Although rare earth elements have a mainly stable trivalent electron configuration, as for Yb, Sm, etc.,

divalent, Ce, Pr, Tb, etc. have a tetravalent electron configuration. When the rare earth elements of an oxide are used, the intervention of oxygen affects the luminescence property of a fluorescent substance. That is, lowering of luminescence brightness may be produced by containing oxygen. On the other hand, there is also an advantage, such as shortening afterglow. However, when Mn is used, particle size can be enlarged according to the flux effectiveness of Mn and O, and improvement in luminescence brightness can be aimed at.

For example, La is used as co-activating agent. A lanthanum trioxide (La_2O_3) is a white crystal, and it is saved in an inert gas ambient atmosphere in order to replace a carbonate promptly, if it is left in air.

For example, Pr is used as co-activating agent. Unlike usual rare earth oxide Z_2O_3 , an oxidization praseodymium (Pr_6O_{11}) is nonstoichiometric oxide, and if it heats at 800 degrees C which burns the oxalate of a praseodymium, a hydroxide, a carbonate, etc. in air, it will be obtained as black fine particles with the presentation of Pr_6O_{11} . Pr_6O_{11} serves as starting material of praseodymium compound composition, and the thing of a high grade is also marketed.

The following examples are Sr-calcium-Si-N:Eu by which Mn was added, Z, calcium-Si-N:Eu, Z, Sr-Si-N:Eu, Z, Sr-calcium-Si-O-N:Eu, Z, calcium-Si-O-N:Eu, Z, Sr-Si-O-N:Eu, and Z system silicon nitride. the basic configuration element of this fluorescent substance -- general formula $\text{LXSiYN}(2/3\text{X}+4/3\text{Y})$: -- Eu, Z, or $\text{LXSiYOWN}(2/3\text{X}+4/3\text{Y}-2/3\text{W})$: -- it is expressed with Eu and Z (L is Sr, calcium, Sr, or calcium.). Among a general formula, although it is desirable that it is $\text{X}=2$, $\text{Y}=5$ or $\text{X}=1$, and $\text{Y}=7$ as for X and Y, the thing of arbitration can also be used. $2(\text{SrXCa1-X})\text{Si}_5\text{N}_8$: by which, as for the basic configuration element, Mn was specifically added -- Eu and Z -- $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$: -- Eu, Z, and calcium $2\text{Si}_5\text{N}_8$: -- Eu, Z, and $\text{SrXCa1-XSi}_7\text{N}_{10}$: -- Eu and Z -- $\text{SrSi}_7\text{N}_{10}$: -- Eu, Z, and $\text{CaSi}_7\text{N}_{10}$: -- during the presentation of this fluorescent substance, although it is desirable to use the fluorescent substance expressed with Eu and Z At least one or more sorts chosen from the group which consists of Mg, Sr, calcium, Ba, Zn, B, aluminum, Cu, Cr, and nickel may contain. However, this invention is not limited to the gestalt and example of this operation.

L is Sr, calcium, Sr, or calcium. Sr and calcium can change a compounding ratio by request.

By using Si for the presentation of a fluorescent substance, it is cheap and a crystalline good fluorescent substance can be offered.

[0026]

The europium Eu which is rare earth elements is used for an emission center. A europium mainly has a divalent and trivalent energy level. Eu^{2+} is used for the

fluorescent substance of this invention as an activator to the alkaline-earth-metal system silicon nitride of a parent. Eu^{2+} tends to oxidize and is marketed by the presentation of trivalent Eu_2O_3 . However, in commercial Eu_2O_3 , the intervention of O is large and a good fluorescent substance is hard to be obtained. Therefore, it is desirable to use what removed O from Eu_2O_3 out of the system. For example, it is desirable to use a europium simple substance and a nitriding europium. However, it is not the limitation when Mn is added.

$\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$: -- Eu, Pr, and $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$: -- Eu, Pr, and $\text{Mg}_2\text{Si}_5\text{N}_8$: -- Eu and Pr -- It Eu(s) and Ce(s). $\text{Zn}_2\text{Si}_5\text{N}_8$: -- Eu, Pr, and $\text{SrSi}_7\text{N}_{10}$: -- Eu, Pr, and $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$: -- It Eu(s) and Ce(s). $\text{MgSi}_7\text{N}_{10}$: -- Eu, Ce, and $\text{ZnSi}_7\text{N}_{10}$: -- Eu, Ce, and $\text{Sr}_2\text{germanium}_5\text{N}_8$: -- $\text{Ba}_2\text{germanium}_5\text{N}_8$: -- Eu, Pr, and $\text{Mg}_2\text{germanium}_5\text{N}_8$: -- Eu, Pr, and $\text{Zn}_2\text{germanium}_5\text{N}_8$: -- Eu and Pr -- $\text{SrGe}_7\text{N}_{10}$: -- Eu, Ce, and $\text{BaGe}_7\text{N}_{10}$: -- Eu, Pr, and $\text{MgGe}_7\text{N}_{10}$: -- Eu and Pr -- $\text{ZnGe}_7\text{N}_{10}$: -- Eu, Ce, and $\text{Sr}_{1.8}\text{calcium}_{0.2}\text{Si}_5\text{N}_8$: -- Eu and Pr -- $\text{Ba}_{1.8}\text{calcium}_{0.2}\text{Si}_5\text{N}_8$: -- Eu, Ce, and $\text{Mg}_{1.8}\text{calcium}_{0.2}\text{Si}_5\text{N}_8$: -- Eu and Pr -- It Eu(s) and La(s). $\text{Zn}_{1.8}\text{calcium}_{0.2}\text{Si}_5\text{N}_8$: -- Eu, Ce, and $\text{Sr}_{0.8}\text{calcium}_{0.2}\text{Si}_7\text{N}_{10}$: -- It Eu(s) and Nd(s). $\text{Ba}_{0.8}\text{calcium}_{0.2}\text{Si}_7\text{N}_{10}$: -- Eu, La, and $\text{Mg}_{0.8}\text{calcium}_{0.2}\text{Si}_7\text{N}_{10}$: -- $\text{Zn}_{0.8}\text{calcium}_{0.2}\text{Si}_7\text{N}_{10}$: -- Eu, Nd, and $\text{Sr}_{0.8}\text{calcium}_{0.2}\text{germanium}_7\text{N}_{10}$: -- Eu and Tb -- $\text{Ba}_{0.8}\text{calcium}_{0.2}\text{germanium}_7\text{N}_{10}$: -- Eu, Tb, and $\text{Mg}_{0.8}\text{calcium}_{0.2}\text{germanium}_7\text{N}_{10}$: -- Eu and Pr -- $\text{Zn}_{0.8}\text{calcium}_{0.2}\text{germanium}_7\text{N}_{10}$: -- Eu, Pr, and $\text{Sr}_{0.8}\text{calcium}_{0.2}\text{Si}_6\text{GeN}_{10}$: -- Eu and Pr -- $\text{Ba}_{0.8}\text{calcium}_{0.2}\text{Si}_6\text{GeN}_{10}$: -- Eu, Pr, and $\text{Mg}_{0.8}\text{calcium}_{0.2}\text{Si}_6\text{GeN}_{10}$: -- Eu and Y -- $\text{Zn}_{0.8}\text{calcium}_{0.2}\text{Si}_6\text{GeN}_{10}$: -- Eu, Y, and $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$: Pr and $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$: Pr Although r, $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$: Tb, $\text{BaGe}_7\text{N}_{10}$: Ce, etc. can be manufactured, it is not limited to this.

[0027]

Mn which is an additive promotes diffusion of Eu^{2+} , and aims at improvement in luminous efficiency, such as luminescence brightness, energy efficiency, and quantum efficiency. Make Mn contain in a raw material, or it makes Mn simple substance or Mn compound contain in a production process, and is calcinated with a raw material. However, even if it does not contain Mn in the basic configuration element after baking or contains it, it has not carried out little deer survival at the beginning compared with the content. This is considered to be because for Mn to have dispersed in a baking process.

a fluorescent substance -- the inside of a basic configuration element -- or at least one or more sorts chosen from the group which consists of Mg, Sr, Ba, Zn, calcium, Ga, In, B, aluminum, Cu, Li, Na, K, Re, nickel, Cr, Mo, O, and Fe with a basic configuration element are contained. These elements have the operation of enlarging particle size or raising luminescence brightness. moreover, B, aluminum, Mg, Cr, and nickel have the

operation acquired and said, if afterglow can be stopped. Usually, the fluorescent substance with which additives, such as B, Mg, and Cr, are not added can shorten the time amount which 1/10 takes afterglow rather than the fluorescent substance with which the additive is added to 1/2 to about 1/4.

[0028]

The fluorescent substance 11 concerning the gestalt of this operation absorbs a part of blue glow which emitted light by the light emitting device 10, and emits light in the light of a red field from yellow. This fluorescent substance 11 is used for the luminescence equipment which has the above-mentioned configuration, and the blue glow which emitted light by the light emitting device 10, and the red light of a fluorescent substance offer the luminescence equipment which emits light in the white of a warm color system with color mixture.

[0029]

It is desirable that the yttrium aluminum oxide fluorescent material activated by especially the fluorescent substance 11 with the cerium other than the fluorescent substance concerning this invention contains. By containing said yttrium aluminum oxide fluorescent material, it is because it can adjust to a desired chromaticity. The yttrium aluminum oxide fluorescent material activated with the cerium absorbs a part of blue glow which emitted light by the light emitting device 10, and emits light in the light of a yellow field. Here, the blue glow which emitted light by the light emitting device 10, and the yellow light of an yttrium aluminum oxide fluorescent material emit light in pale white with color mixture. Therefore, the white luminescence equipment of a warm color system can be offered by combining the fluorescent substance 11 which mixed this yttrium aluminum oxide fluorescent material and said fluorescent substance together with the coating member which has translucency, and the blue glow which emitted light by the light emitting device 10. General color rendering indices Ra are 75 thru/or 95, and the color temperatures of the white luminescence equipment of this warm color system are 2000 thru/or 8000K. Especially a desirable thing is white luminescence equipment with which a general color rendering index Ra and a color temperature are located on the locus of the blackbody radiation in a chromaticity diagram. However, since a desired color temperature and the luminescence equipment of a general color rendering index are offered, the loadings of an yttrium aluminum oxide fluorescent material and a fluorescent substance can also be changed suitably. The improvement of a special color rendering index R9 of white luminescence equipment of this warm color system is in drawing. Near and a redness component were [about 0] insufficient for the luminescence equipment which emits light in the white of the combination of the conventional blue light emitting device and the yttrium

aluminum oxide fluorescent material activated with the cerium for the special color rendering index R9. Therefore, although it had become a solution technical problem to raise a special color rendering index R9, a special color rendering index R9 can be raised to 60 thru/or 70 by containing the fluorescent substance concerning this invention in an yttrium aluminum oxide fluorescent material.

[0030]

(The manufacture approach of a fluorescent substance)

Next, although fluorescent substance Sr-calcium-Si-O-N-Eu and the manufacture approach of La concerning this invention are explained using drawing 2, it is not limited to this manufacture approach. Mn contains in the above-mentioned fluorescent substance.

[0031]

Sr of a raw material and calcium are ground (P1). Although it is desirable to use a simple substance as for Sr of a raw material, and calcium, they can also use compounds, such as an imide compound and an amide compound. Moreover, in raw materials Sr and calcium, B, aluminum, Cu, Mg, MnO, Mn₂O₃, aluminum₂O₃, etc. may be contained. Sr of a raw material and calcium grind in an argon ambient atmosphere and in a glove compartment. Although it is desirable that mean particle diameter is about 0.1 micrometers to 15 micrometers as for Sr obtained by grinding and calcium, they are not limited to this range. Although it is desirable that it is 2Ns or more as for the purity of Sr and calcium, it is not limited to this. In order to improve the mixed state more, after making at least two or more [of Metal calcium, Metal Sr, and the metals Eu] into an alloy condition, it can nitride and can also use as a raw material after grinding.

[0032]

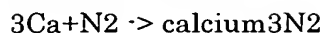
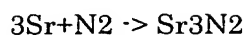
Si of a raw material is ground (P2). Although it is desirable to use a simple substance as for Si of a raw material, it can also use a nitride compound, an imide compound, an amide compound, etc. For example, they are Si₃N₄, Si (NH₂)₂, Mg₂Si, etc. Although the purity of Si of a raw material has a desirable thing 3Ns or more, compounds, such as aluminum₂O₃, Mg, a metal boride (Co₃ B, nickel₃ B, CrB), manganese oxide, H₃BO₃, B₂O₃, Cu₂O, and CuO, may contain it. Si as well as Sr of a raw material and calcium grinds in an argon ambient atmosphere or nitrogen-gas-atmosphere mind and in a glove compartment. As for the mean particle diameter of Si compound, it is desirable that it is about 0.1 micrometers to 15 micrometers.

[0033]

Next, Sr of a raw material and calcium are nitrified in nitrogen-gas-atmosphere mind (P3). This reaction formula is shown in ** 1.

[0034]

[Formula 1]



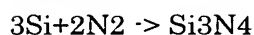
Sr and 600-900 degrees C of calcium are nitrided among nitrogen-gas-atmosphere mind for about 5 hours. Sr and calcium may be mixed and nitrided and may be nitrided separately, respectively. Thereby, the nitride of Sr and calcium can be obtained. A commercial thing can also be used although the nitride of Sr and calcium has the desirable thing of a high grade.

[0035]

Si of a raw material is nitrided in nitrogen-gas-atmosphere mind (P4). This reaction formula is shown in ** 2.

[0036]

[Formula 2]



800-1200 degrees C also of silicon Si are also nitrided among nitrogen-gas-atmosphere mind for about 5 hours. This obtains silicon nitride. A commercial thing can also be used although the silicon nitride used by this invention has the desirable thing of a high grade.

[0037]

The nitride of Sr, calcium, or Sr-calcium is ground (P5). Grinding is performed for the nitride of Sr, calcium, and Sr-calcium in an argon ambient atmosphere or nitrogen-gas-atmosphere mind and in a glove compartment.

Similarly, the nitride of Si is ground (P6).

Moreover, the compound Eu_2O_3 of Eu is ground similarly (P7). As a compound of Eu, although europium oxide is used, a metal europium, a nitriding europium, etc. are usable. A commercial thing can also be used although the thing of europium oxide of a high grade is desirable.

[0038]

In the above-mentioned raw material, at least one or more sorts chosen from the group which consists of Mg, Sr, calcium, Ba, Zn, B, aluminum, Cu, Mn, Cr, O, and nickel may contain. Moreover, in the following mixed processes (P8), loadings can be adjusted and the above-mentioned elements, such as Mg, Zn, and B, can also be mixed. These compounds are usually added with the gestalt of a compound, although it can also add in a raw material independently. There are H_3BO_3 , Cu_2O_3 , MgCl_2 , $\text{MgO}\cdot\text{CaO}$, aluminum 2O_3 , a metal boride (CrB , Mg_3B_2 , AlB_2 , MnB), B_2O_3 , Cu_2O , CuO , etc. in this kind of compound.

The compound La₂O₃ of La is ground (P8).

It grinds in nitrogen-gas-atmosphere mind in order to replace a carbonate promptly, if a lanthanum trioxide is left in air. A commercial thing can also be used although the thing of a lanthanum trioxide of a high grade is desirable. As for the mean particle diameter of the nitride of the alkaline earth metal after grinding, silicon nitride and europium oxide, and a lanthanum trioxide, it is desirable that it is about 0.1 micrometers to 15 micrometers.

[0039]

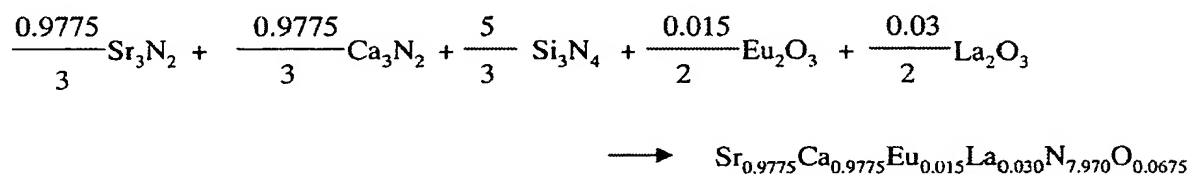
After performing the above-mentioned grinding, the nitride of Sr, calcium, and Sr-calcium, the nitride of Si, compound Eu₂O₃ of Eu, and the compound La₂O₃ of La are mixed, and Mn₂O₃ is added (P9). Such mixture is mixed in Ar ambient atmosphere or nitrogen-gas-atmosphere mind and in a glove compartment in order to tend to oxidize.

[0040]

Finally, the nitride of Sr, calcium, and Sr-calcium, the nitride of Si, the mixture of the compound Eu₂O₃ of Eu, and the compound La₂O₃ of La are calcinated in an ammonia ambient atmosphere (P10). By baking, Sr-calcium-Si-O-N-Eu by which Mn was added, and the fluorescent substance expressed with La can be obtained (P11). The reaction formula of the basic configuration element by this baking is shown in ** 3.

[0041]

[Formula 3]



[0042]

However, the presentation of a fluorescent substance made into the object can be changed by changing the rate of a compounding ratio of each raw material.

[0043]

Baking can use a tubular furnace, a small furnace, a high-frequency furnace, a metal furnace, etc. Although burning temperature can be calcinated in 1200 to 1700 degrees C, its burning temperature of 1400 to 1700 degrees C is desirable. Although it is desirable to use single step baking which baking performs temperature up gradually and performs baking at 1200 to 1500 degrees C for several hours, a single step eye can be calcinated at 800 to 1000 degrees C, and two-step baking (multistage story baking)

which heats gradually and performs the second step of baking at 1200 to 1500 degrees C can also be used. As for the raw material of a fluorescent substance 11, it is desirable to calcinate using the crucible of boron nitride (BN) construction material and a boat. The crucible of alumina (aluminum 2O3) construction material other than the crucible of boron nitride construction material can also be used.

[0044]

By using the above manufacture approach, it is possible to obtain the target fluorescent substance.

[0045]

(Light emitting device)

As for a light emitting device 10, it is desirable that it is an III group nitride system compound light emitting device. A light emitting device 10 minds a GaN buffer layer for example, on silicon on sapphire 1. The n mold GaN layer of undoping of Si, n mold contact layer which consists of an n mold GaN with which Si was doped, An undoping GaN layer, the luminous layer (quantum well structure of a GaN barrier layer / InGaN well layer) of multiplex quantum well structure, It has the laminated structure to which the laminating of p cladding layer which consists of a p mold GaN which consists of a p mold GaN with which Mg was doped, and the p mold contact layer which consists of a p mold GaN with which Mg was doped was carried out one by one, and the electrode is formed as follows. However, a different light emitting device 10 from this configuration can also be used.

[0046]

p ohmic electrode -- p mold contact layer top -- it is mostly formed in the whole surface and p pad electrode 3 is formed in the part on the p ohmic electrode.

[0047]

Moreover, n electrode removes an undoping GaN layer from p mold contact layer by etching, exposes a part of n mold contact layer, and is formed in the exposed part.

[0048]

In addition, with the gestalt of this operation, although the luminous layer of multiplex quantum well structure was used, this invention is not limited to this, is good also as single quantum well structure which used InGaN, and may use GaN by which Si and Zn were doped.

[0049]

Moreover, the luminous layer of a light emitting device 10 can change the main luminescence peak in the range of 420 to 490nm by changing the content of In. Moreover, luminescence wavelength is not limited to the above-mentioned range, and what has luminescence wavelength in 360-550nm can be used for it.

[0050]

(Coating member)

It mixes with the fluorescent substance 11 which is prepared in the cup of a leadframe 13 and changes luminescence of a light emitting device 10, and the coating member 12 (optical translucency ingredient) is used. As a concrete ingredient of the coating member 12, transparence resin excellent in the temperature characteristic of an epoxy resin, a urea resin, silicone resin, etc. and weatherability, a silica sol, glass, an inorganic binder, etc. are used. Moreover, a dispersing agent, barium titanate, titanium oxide, an aluminum oxide, etc. may be made to contain with a fluorescent substance 11. Moreover, an optical stabilizing agent and a coloring agent may be made to contain.

[0051]

(Leadframe)

A leadframe 13 consists of mounting lead 13a and inner lead 13b.

Mounting lead 13a arranges a light emitting device 10. The upper part of mounting lead 13a is a cup configuration, carried out die bond of the light emitting device 10 into the cup, and has covered the inside of a cup for the peripheral face of this light emitting device 10 by said fluorescent substance 11 and said coating member 12. In a cup, two or more light emitting devices 10 can be arranged, and mounting lead 13a can also be used as a common electrode of a light emitting device 10. In this case, the connectability of sufficient electrical conductivity and the conductive wire 14 is called for. Thermosetting resin etc. can perform die bond (adhesion) of a light emitting device 10 and the cup of mounting lead 13a. As thermosetting resin, an epoxy resin, acrylic resin, imide resin, etc. are mentioned. Moreover, while carrying out die bond to mounting lead 13a by the face down light emitting device 10 etc., in order to perform electrical installation, Ag-ace, carbon paste, a metal bump, etc. can be used. Moreover, an inorganic binder can also be used.

Inner lead 13b plans electrical installation with the conductive wire 14 prolonged from the electrode 3 of the light emitting device 10 arranged on mounting lead 13a. As for inner lead 13b, it is desirable to arrange in the location distant from mounting lead 13a in order to avoid the short circuit by the electric contact to mounting lead 13a. When two or more light emitting devices 10 are formed on mounting lead 13a, it is necessary to make it the configuration which can be arranged so that each conductive wires may not contact. As for inner lead 13b, it is desirable to use the same construction material as mounting lead 13a, and iron, copper, the copper containing iron, gold, platinum, silver, etc. can be used for it.

[0052]

(Conductive wire)

The conductive wire 14 connects electrically the electrode 3 and leadframe 13 of a light emitting device 10. As for the conductive wire 14, what has an electrode 3, ohmic nature, mechanical connections nature, good electric conductivity, and good thermal conductivity is desirable. As a concrete ingredient of the conductive wire 14, metals, those alloys, etc., such as gold, copper, platinum, and aluminum, are desirable.

[0053]

(Mould member)

The mould member 15 is formed in order to protect a light emitting device 10, a fluorescent substance 11, the coating member 12, a leadframe 13, the conductive wire 14, etc. from the exterior. The mould member 15 extends the angle of visibility other than the protection object from the outside, or eases the directivity from a light emitting device 10, or the object which converges luminescence and is diffused also has it. Since these objects are attained, a mould member can be made into a desired configuration. Moreover, the mould member 15 may be structure which carries out two or more laminatings besides a convex lens configuration and a concave lens configuration. As a concrete ingredient of the mould member 15, the ingredient excellent in the translucency of an epoxy resin, a urea resin, silicone resin, a silica sol, glass, etc., weatherability, and the temperature characteristic can be used. The mould member 15 can also be made to contain a dispersing agent, a coloring agent, an ultraviolet ray absorbent, and a fluorescent material. As a dispersing agent, barium titanate, titanium oxide, an aluminum oxide, etc. are desirable. In order to lessen the resilience of construction material with the coating member 12 and to take a refractive index into consideration, it is desirable to use this construction material.

[0054]

Although an example is hereafter given and explained about the fluorescent substance and luminescence equipment concerning this invention, it is not limited to this example.

[0055]

In addition, the relative luminance which makes the luminescence brightness of 25 degrees C 100% shows the temperature characteristic. Particle size is a value by the air permeability method F.S.S.S.No. (Fisher Sub Sieve Sizer's No.).

[0056]

[Example]

<An example 1 thru/or 15>

An example 1 thru/or 15 manufactured the fluorescent substance which changed variously the co-activating agent Z in basic configuration element calcium-Si-N:Eu and Z. A table 1 shows the example 1 which made the co-activating agent Z in basic

configuration element calcium-Si-N:Eu and Z change variously thru/or the chemical property of the fluorescent substance of 15, and a physical characteristic. Drawing 3 shows the graph which measured the example 1 which made the co-activating agent Z in basic configuration element calcium-Si-N:Eu and Z change variously thru/or the luminescence brightness of the fluorescent substance of 15.

[0057]

[A table 1]

| | Eu濃度 | 希土類元素 | 添加濃度 | イオン半径 (Å) | 色調 x | 色調 y | 発光輝度 (%) | 量子効率 (%) | ピーク波長 (nm) | 残光 1/10 (ms) | 含有量 | |
|-------|--------|-------|-------|--------------|---------|---------|-------------|-------------|---------------|-----------------|------|------|
| | | | | | | | | | | | O(%) | N(%) |
| 比較例1 | 0.0075 | — | — | 1.13 | 0.581 | 0.410 | 100 | 100 | 609 | 18.5 | 1.3 | 30.0 |
| 実施例1 | 0.0075 | Sc | 0.015 | 0.83 | 0.579 | 0.412 | 78.4 | 77.6 | 609 | 11.0 | 1.4 | 27.9 |
| 実施例2 | 0.0075 | Y | 0.015 | 1.06 | 0.582 | 0.409 | 98.2 | 99.1 | 609 | 6.5 | 1.2 | 30.8 |
| 実施例3 | 0.0075 | La | 0.015 | 1.22 | 0.583 | 0.409 | 111.4 | 111.9 | 609 | 12.5 | 1.1 | 33.5 |
| 実施例4 | 0.0075 | Ce | 0.015 | 1.18 | 0.582 | 0.409 | 92.8 | 94.7 | 609 | 20.5 | 1.3 | 31.1 |
| 実施例5 | 0.0075 | Pr | 0.015 | 1.16 | 0.586 | 0.408 | 105.4 | 106.8 | 609 | 23.5 | 1.4 | 30.4 |
| 実施例6 | 0.0075 | Nd | 0.015 | 1.15 | 0.582 | 0.409 | 87.4 | 91.2 | 621 | 74.5 | 1.3 | 31.8 |
| 実施例7 | 0.0075 | Sm | 0.015 | 1.13 | 0.582 | 0.410 | 51.1 | 50.8 | 608 | 2.5 | 1.3 | 31.5 |
| 実施例8 | 0.0075 | Gd | 0.015 | 1.11 | 0.582 | 0.409 | 96.4 | 97.2 | 609 | 44.5 | 1.4 | 30.2 |
| 実施例9 | 0.0075 | Tb | 0.015 | 1.09 | 0.582 | 0.409 | 99.1 | 100.4 | 610 | 26.0 | 1.3 | 30.7 |
| 実施例10 | 0.0075 | Dy | 0.015 | 1.07 | 0.585 | 0.409 | 86.4 | 96.7 | 609 | 41.5 | 1.5 | 30.3 |
| 実施例11 | 0.0075 | Ho | 0.015 | 1.05 | 0.584 | 0.410 | 89.7 | 89.5 | 609 | 11.0 | 1.4 | 30.0 |
| 実施例12 | 0.0075 | Er | 0.015 | 1.04 | 0.583 | 0.410 | 89.4 | 89.1 | 609 | 8.5 | 1.3 | 29.9 |
| 実施例13 | 0.0075 | Tm | 0.015 | 1.04 | 0.579 | 0.411 | 70.0 | 70.1 | 609 | 199.0 | 1.5 | 26.0 |
| 実施例14 | 0.0075 | Yb | 0.015 | 1 | 0.579 | 0.410 | 39.0 | 39.4 | 610 | 2.0 | 1.3 | 29.8 |
| 実施例15 | 0.0075 | Lu | 0.015 | 0.99 | 0.581 | 0.410 | 93.1 | 94.1 | 611 | 25.5 | 1.3 | 30.8 |

[0058]

In this example 1 thru/or the fluorescent substance of 15 expressed with general formula (calcium 0.9775, Eu 0.0075, Z0.015) $2\text{Si}_5\text{N}_8$, oxygen contains the example 1 thru/or the fluorescent substance of 15 1.0 to 1.6%. In an example 1 thru/or 15, Eu concentration is 0.0075. Eu concentration is a mole ratio to the mol concentration of calcium. Moreover, rare earth elements Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu were used for co-activating agent Z. The addition concentration of co-activating agent Z is 0.015. The addition concentration of Z is a mole ratio to the mol concentration of calcium. The example 1 of a comparison is shown for a comparison of the fluorescent substance which added only Eu which has not added co-activating agent Z.

[0059]

In addition, a table 1 and drawing 3 are not the data that compared the optimum value of the fluorescent substance which an example 1 thru/or 15 were made to ***** but one example. For example, as shown in a table 2, drawing 4, or drawing 8, when the loadings of co-activating agent La and Activator Eu etc. were changed, the fluorescent substance of a different example from the loadings of the co-activating agent La of a table 1 had the highest luminescence brightness. From this, an example 1 thru/or a fluorescent substance with luminescence brightness higher than the fluorescent

substance of 15 can be manufactured by changing loadings, baking conditions, etc. of rare earth elements.

First, the oxide of nitriding calcium, silicon nitride, europium oxide, and rare earth elements is mixed in nitrogen-gas-atmosphere mold and in a glove compartment. Although the oxide of rare earth elements is generally expressed with Z_2O_3 , a cerium, a praseodymium, and a terbium are exceptions and are cerium oxide CeO_2 , the oxidation praseodymium Pr_6O_{11} , and the oxidation terbium Tb_4O_7 , respectively. In an example 1 thru/or 15, the mixed ratio (mole ratio) of a raw material is oxide = 1.955:5:0.015:0.030 of nitriding calcium calcium $_3N_2$:silicon nitride Si_3N_4 :europium oxide Eu_2O_3 :rare earth elements. In this raw material, at least one or more sorts may contain hundreds of ppm from several ppm among Mn, Mg, Sr, calcium, Ba, Zn, B, aluminum, Cu, Cr, nickel, etc.

[0060]

It calcinates by mixing the above-mentioned compound. Baking conditions were supplied to the boron nitride crucible among the ammonia ambient atmosphere, carried out temperature up gradually over about 5 hours from the room temperature, at about 1350 degrees C, performed baking and cooled it to the room temperature over 5 hours for 5 hours slowly. The basic configuration element after baking is 2(calcium 0.9775, Eu 0.0075, Z0.015) Si_5N_8 .

[0061]

The example 2 is using Y for co-activating agent Z. Compared with the example 1 of a comparison which does not contain co-activating agent Z, it is short afterglow. By considering as short afterglow, it is applicable to the product with which short afterglow, such as a display, is called for.

[0062]

The example 3 is using La for co-activating agent Z. Compared with the example 1 of a comparison, luminescence brightness is increasing the example 3 by no less than 11.4%. By the increment in luminescence brightness, a brighter fluorescent substance can be offered compared with the example 1 of a comparison. Moreover, quantum efficiency is also good. Furthermore, the example 3 is short afterglow compared with the example 1 of a comparison.

[0063]

The example 4 is using Ce for co-activating agent Z. An example 4 can aim at improvement in luminescence brightness like an example 3.

[0064]

The example 5 is using Pr for co-activating agent Z. Compared with the example 1 of a comparison, luminescence brightness is increasing the example 5 by no less than 5.4%.

By the increment in luminescence brightness, a brighter fluorescent substance can be offered compared with the example 1 of a comparison. Moreover, compared with the example 1 of a comparison, a color tone Y value does not change but the color tone X is changing. By the color tone Y value change, the redness component is increasing rather than the example 1 of a comparison, and the fluorescent substance which wore redness more can be offered. Furthermore, quantum efficiency is good.

[0065]

The example 6 is using Nd for co-activating agent Z. The emission peak wavelength has shifted the example 6 to 621nm, and can increase redness. The example 6 is long afterglow compared with the example 1 of a comparison.

[0066]

The example 8 is using Gd for co-activating agent Z. An example 8 can aim at improvement in luminescence brightness like an example 3.

[0067]

The example 9 is using Tb for co-activating agent Z. An example 9 can aim at improvement in luminescence brightness like an example 3. An example 9 has good quantum efficiency.

[0068]

The example 10 is using Dy for co-activating agent Z. An example 10 can aim at improvement in luminescence brightness like an example 3.

[0069]

The example 11 is using Ho for co-activating agent Z. An example 11 can aim at improvement in luminescence brightness like an example 3. The example 11 is short afterglow compared with the example 1 of a comparison.

[0070]

The example 12 is using Er for co-activating agent Z. An example 12 can aim at improvement in luminescence brightness like an example 3. The example 12 is short afterglow compared with the example 1 of a comparison.

[0071]

The example 15 is using Lu for co-activating agent Z. An example 15 can aim at improvement in luminescence brightness like an example 3. The example 15 is short afterglow compared with the example 1 of a comparison.

[0072]

Each temperature characteristic of an example 1 thru/or the fluorescent substance of 15 is very good. When this fluorescent substance is prepared on the surface of a light emitting device, the temperature characteristic means whether the high luminescence property is shown, without the presentation of a fluorescent substance changing, and

shows that a higher thing has the more stable temperature characteristic.

The fluorescent substance concerning an example is calcinating in the ammonia ambient atmosphere using the crucible of boron nitride construction material. Under these baking conditions, since a furnace and a crucible do not corrode, an impurity does not mix in a burned product. Although the crucible of the quality of a nitriding hoe raw material can be used, it cannot be said that it is not much desirable to use a molybdenum crucible. When a molybdenum crucible is used, a crucible corrodes, molybdenum contains in a fluorescent substance, and it is possible to cause lowering of a luminescence property.

Thus, the improvement in a luminescence property can offer a more skillful luminescent material which emits light white. Moreover, since the improvement in a luminescence property raises energy efficiency, it can also attain power-saving.

<An example 16 thru/or 24>

An example 16 thru/or 24 manufactured the fluorescent substance which changed various basic configuration element calcium-Si-N:Eu and addition concentration of the co-activating agent La in La. A table 2 shows the example 16 which made various basic configuration element calcium-Si-N:Eu and addition concentration of the co-activating agent La in La change thru/or the chemical property of the fluorescent substance of 24, and a physical characteristic. Drawing 4 is drawing showing the measurement result of having measured the example 16 which made various basic configuration element calcium-Si-N:Eu and addition concentration of the co-activating agent La in La changing thru/or the luminescence brightness of the fluorescent substance of 24. Drawing 5 is drawing showing the emission spectrum of the example 16 which made various basic configuration element calcium-Si-N:Eu and addition concentration of the co-activating agent La in La change thru/or the fluorescent substance of 24. Drawing 6 is drawing showing the reflectance spectrum of the example 16 which made various basic configuration element calcium-Si-N:Eu and addition concentration of the co-activating agent La in La change thru/or the fluorescent substance of 24. Drawing 7 is drawing showing the excitation spectrum of the example 16 which made various basic configuration element calcium-Si-N:Eu and addition concentration of the co-activating agent La in La change thru/or the fluorescent substance of 24. It is the photograph with which drawing 8 (a) photoed the example 19 and drawing 8 (b) photoed the particle size of the fluorescent substance of an example 20.

[0073]

[A table 2]

| | Eu濃度 | Laの 添加濃度 | 色調 x | 色調 y | 発光輝度 (%) | 量子効率 (%) | ピーク波長 (nm) | 平均粒径 (μ m) | 温度特性 | | | 含有量 | |
|-------|--------|-------------|---------|---------|-------------|-------------|---------------|--------------------|-------|-------|------|------|------|
| | | | | | | | | | 100°C | 200°C | 35°C | O(N) | N(N) |
| 比較例1 | 0.0075 | 0 | 0.581 | 0.410 | 100 | 100 | 609 | 2.8 | 99.5 | 75.4 | 99.1 | 1.3 | 31.6 |
| 実施例16 | 0.0075 | 0.005 | 0.581 | 0.410 | 101.8 | 101.7 | 609 | 3.0 | 98.5 | 74.3 | 98.7 | 1.2 | 31.6 |
| 実施例17 | 0.0075 | 0.01 | 0.582 | 0.409 | 106.6 | 107.0 | 609 | 3.3 | 98.2 | 74.0 | 98.7 | 1.2 | 31.9 |
| 実施例18 | 0.0075 | 0.015 | 0.583 | 0.409 | 111.4 | 111.9 | 609 | 3.6 | 98.8 | 75.3 | 99.8 | 1.3 | 31.2 |
| 実施例19 | 0.0075 | 0.02 | 0.583 | 0.409 | 113.5 | 114.3 | 609 | 3.7 | 98.6 | 74.9 | 99.4 | 1.4 | 31.3 |
| 実施例20 | 0.0075 | 0.03 | 0.582 | 0.410 | 108.4 | 105.9 | 608 | 3.6 | 98.0 | 77.4 | 98.7 | 1.4 | 30.9 |
| 実施例21 | 0.0075 | 0.04 | 0.582 | 0.409 | 100.6 | 101.5 | 609 | 3.5 | 99.2 | 74.4 | 97.9 | 1.7 | 30.1 |
| 実施例22 | 0.0075 | 0.06 | 0.582 | 0.410 | 96.7 | 98.0 | 609 | 3.6 | 98.0 | 70.6 | 98.6 | 1.9 | 29.6 |
| 実施例23 | 0.0075 | 0.1 | 0.582 | 0.409 | 88.3 | 89.9 | 609 | 3.7 | 98.2 | 70.8 | 95.9 | 2.4 | 28.4 |
| 実施例24 | 0.0075 | 0.2 | 0.582 | 0.409 | 64.6 | 66.6 | 610 | 3.9 | 98.1 | 69.9 | 98.1 | 3.6 | 26.5 |

[0074]

This fluorescent substance is expressed with general formula (calcium(1-0.0075-X) Eu0.0075LaX) 2Si5N8 by which Mn was added. In this example 16 thru/or the fluorescent substance of 24, oxygen contains 1.0 to 1.6%. In an example 16 thru/or 24, Eu concentration is 0.0075. an example 16 thru/or 24 -- setting -- the addition concentration of La -- 0.005 and 0. -- 0.1, 0.015, 0.02, 0.03, 0.04, 0.06, and 0. -- 1, 0.2, and the changed fluorescent substance were manufactured. An example 16 thru/or 24 use La 2O3 for a raw material. The example 1 of a comparison is shown for a comparison of the fluorescent substance which added only Eu which has not added co-activating agent La.

In order that an example 16 thru/or 24 may perform an example 1 thru/or the same production process as 15, the place which passes through the same configuration is omitted. In this raw material, at least one or more sorts may contain hundreds of ppm from several ppm among Mg, Sr, calcium, Ba, Zn, B, aluminum, Cu, Mn, Cr, and nickel.

[0075]

In an example 16 thru/or 24, the color tone X and the color tone Y value are almost the same. Peak wavelength is also almost the same. On the other hand, luminescence brightness improves as the addition concentration of La is increased gradually. This is considered to be based on the flux effectiveness. Luminescence brightness falls with a peak of the time of the addition concentration of La being 0.02. This is considered to be based on concentration quenching.

Moreover, as for afterglow, an example 16 thru/or all of 24 are short compared with the example 1 of a comparison.

Furthermore, an example 16 thru/or all of the temperature characteristic of 24 are very good.

[0076]

The mean particle diameter of 3.7 micrometers and an example 20 of the mean particle diameter of an example 19 is 3.6 micrometers. On the other hand, the mean particle diameter of the example 1 of a comparison is 2.8 micrometers. From this, mean particle

diameter was able to aim at improvement in luminescence brightness by 3.0 micrometers or more.

[0077]

<An example 25 thru/or 35>

An example 25 thru/or 35 manufactured the fluorescent substance which changed various addition concentration of the co-activating agent Pr in basic configuration element calcium-Si-N:Eu and Pr. A table 3 shows the example 25 which made various addition concentration of the co-activating agent Pr in basic configuration element calcium-Si-N:Eu and Pr change thru/or the chemical property of the fluorescent substance of 35, and a physical characteristic.

[0078]

[A table 3]

| | Eu濃度 | Prの 添加濃度 | 色調 x | 色調 y | 発光輝度 (%) | 量子効率 (%) | ピーク波長 (nm) | 平均粒径 (μ m) |
|-------|--------|-------------|---------|---------|-------------|-------------|---------------|--------------------|
| 比較例1 | 0.0075 | 0 | 0.581 | 0.410 | 100.0 | 100 | 609 | 2.8 |
| 実施例25 | 0.0075 | 0.0025 | 0.582 | 0.410 | 103.3 | 102.8 | 609 | 2.7 |
| 実施例26 | 0.0075 | 0.005 | 0.582 | 0.410 | 105.7 | 105.7 | 610 | 2.9 |
| 実施例27 | 0.0075 | 0.0075 | 0.582 | 0.409 | 101.8 | 102.2 | 610 | 3.4 |
| 実施例28 | 0.0075 | 0.01 | 0.582 | 0.409 | 98.8 | 99.3 | 610 | 3.3 |
| 実施例29 | 0.0075 | 0.0125 | 0.582 | 0.409 | 96.7 | 97.2 | 610 | 3.4 |
| 実施例30 | 0.0075 | 0.015 | 0.582 | 0.409 | 96.5 | 97.2 | 610 | 3.1 |
| 実施例31 | 0.0075 | 0.0175 | 0.582 | 0.410 | 96.1 | 97.2 | 610 | 3.3 |
| 実施例32 | 0.0075 | 0.02 | 0.582 | 0.409 | 93.4 | 94.3 | 610 | 3.1 |
| 実施例33 | 0.0075 | 0.03 | 0.581 | 0.410 | 94.6 | 95.4 | 610 | 3.6 |
| 実施例34 | 0.0075 | 0.06 | 0.581 | 0.410 | 84.4 | 86.1 | 610 | 3.5 |
| 実施例35 | 0.0075 | 0.1 | 0.581 | 0.411 | 70.3 | 71.9 | 613 | 3.3 |

[0079]

This fluorescent substance is expressed with general formula (calcium(1-0.0075-X) Eu0.0075PrX) 2Si5N8 by which Mn was added. In this example 25 thru/or the fluorescent substance of 35, oxygen contains 1.0 to 1.6%. In an example 25 thru/or 35, Eu concentration is 0.0075. an example 25 thru/or 35 -- setting -- the addition concentration of Pr -- 0. -- 0025, 0.005, 0.0075, 0.01, and 0. -- 0125, 0.015, 0.0175, 0.02, 0.03, and 0. -- 06, 0.1, and the changed fluorescent substance were manufactured. An example 25 thru/or 35 use Pr 6O11 for a raw material. The example 1 of a comparison is shown for a comparison of the fluorescent substance which added only Eu which has not added co-activating agent Pr.

In order that an example 25 thru/or 35 may perform an example 1 thru/or the same production process as 15, the place which passes through the same configuration is

omitted. In this raw material, at least one or more sorts may contain hundreds of ppm from several ppm among Mg, Sr, calcium, Ba, Zn, B, aluminum, Cu, Mn, Cr, and nickel.
[0080]

In an example 25 thru/or 35, the color tone X and the color tone Y value are almost the same. Peak wavelength is also almost the same. On the other hand, luminescence brightness improves as the addition concentration of Pr is increased gradually. This is considered to be based on the sensitization effectiveness. Luminescence brightness falls with a peak of the time of the addition concentration of Pr being 0.005. This is considered to be based on concentration quenching. As for the example 30, improvement in luminescence brightness was found. An example 25 thru/or all of the temperature characteristic of 35 are very good. For example, the temperature characteristic of an example 30 of the temperature characteristic of an example 26 is very as good [at the time of 200 degrees C / at the time of 100 degrees C / 98.6% / at the time of 200 degrees C] at the time of 100 degrees C as 74.8% 68.1% 99.2%.

[0081]

In an example 27 thru/or 35, the fluorescent substance 3.0 micrometers or more is generated, and mean particle diameter showed high luminescence brightness.

[0082]

<An example 36 thru/or 39>

An example 36 thru/or 39 manufactured the fluorescent substance which changed various Eu concentration in basic configuration element calcium-Si-N:Eu and Pr. A table 4 shows the example 36 which made various Eu concentration in basic configuration element calcium-Si-N:Eu and Pr change thru/or the chemical property of the fluorescent substance of 39, and a physical characteristic.

[0083]

[A table 4]

| | Eu濃度 | Prの 添加濃度 | 色調 x | 色調 y | 発光輝度 (%) | 量子効率 (%) | ピーク波長 (nm) |
|-------|--------|-------------|---------|---------|-------------|-------------|---------------|
| 比較例1 | 0.0075 | 0 | 0.581 | 0.410 | 100.0 | 100 | 609 |
| 実施例36 | 0.0075 | 0.005 | 0.582 | 0.410 | 105.7 | 105.7 | 610 |
| 実施例37 | 0.015 | 0.005 | 0.584 | 0.407 | 112.3 | 113.9 | 609 |
| 実施例38 | 0.03 | 0.005 | 0.588 | 0.403 | 117.3 | 123.9 | 610 |
| 実施例39 | 0.06 | 0.005 | 0.590 | 0.401 | 109.2 | 119.6 | 612 |

[0084]

This fluorescent substance is expressed with general formula (calcium(1-Y-0.005) EuYPr0.005) 2Si5N8 by which Mn was added. In this example 36 thru/or the

fluorescent substance of 39, oxygen contains 1.0 to 1.6%. In an example 36 thru/or 39, the addition concentration of Pr is 0.005. an example 36 thru/or 39 -- setting -- Eu concentration -- 0.0075, 0.0015, and 0. -- 03, 0.06, and the changed fluorescent substance were manufactured. An example 36 thru/or 39 use Pr 6O11 for a raw material.

In order that an example 36 thru/or 39 may perform an example 1 thru/or the same production process as 15, the place which passes through the same configuration is omitted. In this raw material, at least one or more sorts may contain hundreds of ppm from several ppm among Mg, Sr, calcium, Ba, Zn, B, aluminum, Cu, Mn, Cr, and nickel. [0085]

In an example 36 thru/or 39, a color tone X and a color tone Y value change with Eu concentration. The redness component is increasing and the fluorescent substance which wore redness more can be offered as Eu concentration increases. Moreover, luminescence brightness improves as Eu concentration increases. All of examples 37 and 38 of especially luminescence brightness are very high. This is considered to be based on the sensitization effectiveness. An example 36 thru/or all of the temperature characteristic of 39 are very good.

<An example 40 thru/or 46>

the mixing ratio of Sr and calcium -- the fluorescent substance which changed various rates was manufactured. [in / in an example 40 thru/or 46 / basic configuration element Sr-calcium-Si-N:Eu and La] A table 5 shows the example 40 which made various basic configuration element Sr-calcium-Si-N:Eu and addition concentration of the co-activating agent La in La change thru/or the chemical property of the fluorescent substance of 46, and a physical characteristic.

[0086]

[A table 5]

| | Sr/Ca | Eu濃度 | Laの 添加濃度 | 色調 x | 色調 y | 発光輝度 (%) | 量子効率 (%) | ピーク波長 (nm) |
|-------|-------|--------|-------------|---------|---------|-------------|-------------|---------------|
| 比較例1 | 0/10 | 0.0075 | 0 | 0.581 | 0.410 | 100.0 | 100 | 609 |
| 実施例40 | 0/10 | 0.0075 | 0.02 | 0.583 | 0.409 | 113.5 | 114.3 | 609 |
| 実施例41 | 3/7 | 0.0075 | 0.02 | 0.595 | 0.395 | 63.7 | 76.3 | 624 |
| 実施例42 | 4/6 | 0.0075 | 0.02 | 0.608 | 0.382 | 64.0 | 85.9 | 627 |
| 実施例43 | 5/5 | 0.0075 | 0.02 | 0.618 | 0.372 | 67.0 | 100.2 | 634 |
| 実施例44 | 6/4 | 0.0075 | 0.02 | 0.615 | 0.374 | 66.1 | 94.7 | 633 |
| 実施例45 | 7/3 | 0.0075 | 0.02 | 0.612 | 0.378 | 70.9 | 93.4 | 626 |
| 実施例46 | 10/0 | 0.0075 | 0.02 | 0.604 | 0.387 | 89.2 | 95.4 | 618 |

[0087]

This fluorescent substance is expressed with general formula (SrTCa(1-T-0.0075-0.005) Eu0.0075La0.005) 2Si5N8. In this example 40 thru/or the fluorescent substance of 46, oxygen contains 1.0 to 2.0%. In an example 40 thru/or 46, 0.0075 and the addition concentration of La of Eu concentration are 0.02. An example 40 thru/or 46 use La 6O11 for a raw material. The example 1 of a comparison is shown for a comparison of the fluorescent substance which added only Eu which has not added Sr:calcium=0:10 and co-activating agent La.

In order that an example 40 thru/or 46 may perform an example 1 thru/or the same production process as 15, the place which passes through the same configuration is omitted. In this raw material, at least one or more sorts may contain hundreds of ppm from several ppm among Mg, Sr, calcium, Ba, Zn, B, aluminum, Cu, Mn, Cr, and nickel. An example 40 thru/or the fluorescent substance of 46 are fluorescent substances of the mixed-crystal system of Sr and calcium. the fluorescent substance of the mixed-crystal system of Sr and calcium -- the mixing ratio of Sr and calcium -- when a rate changes, a color tone and peak wavelength change. Peak wavelength is shifted to a long wavelength side as Sr increases. Peak wavelength has shifted to a long wavelength side most at the time of Sr:calcium=5:5. The fluorescent substance of a warm color system with which calcium-Si-N:Eu and a Z twist also wore by this the redness which has peak wavelength on the long wavelength side can be manufactured. In an example 40 thru/or 46, a color tone X and a color tone Y value change with the mixed ratios of Sr and calcium. The fluorescent substance which has a desired color tone by this can be manufactured. For example, the luminescence equipment which mixed the fluorescent substance of calcium-Si-N:Eu and La and the fluorescent substance of Sr-calcium-Si-O-N:Eu and La can offer the luminescence equipment of the color tone of the request which has peak wavelength within the limits of 609 to 634nm. An example 40 thru/or all of the temperature characteristic of 46 are very good.

[0088]

<An example 47 thru/or 51>

An example 47 thru/or 51 manufactured the fluorescent substance which changed various addition concentration of the co-activating agent Tb in basic configuration element calcium-Si-N:Eu and Tb. A table 6 shows the example 47 which made various addition concentration of the co-activating agent Tb in basic configuration element calcium-Si-N:Eu and Tb change thru/or the chemical property of the fluorescent substance of 51, and a physical characteristic.

[0089]

[A table 6]

| | Eu濃度 | Tbの 添加濃度 | 色調 x | 色調 y | 発光輝度 (%) | 量子効率 (%) | ピーク波長 (nm) |
|-------|--------|-------------|---------|---------|-------------|-------------|---------------|
| 比較例1 | 0.0075 | 0 | 0.581 | 0.410 | 100.0 | 100.0 | 609 |
| 実施例47 | 0.0075 | 0.015 | 0.582 | 0.409 | 99.1 | 100.4 | 610 |
| 実施例48 | 0.0075 | 0.03 | 0.579 | 0.412 | 82.0 | 81.7 | 609 |
| 実施例49 | 0.0075 | 0.06 | 0.579 | 0.412 | 77.8 | 78.0 | 610 |
| 実施例50 | 0.0075 | 0.1 | 0.578 | 0.412 | 66.1 | 66.4 | 609 |
| 実施例51 | 0.0075 | 0.2 | 0.576 | 0.414 | 43.2 | 43.7 | 609 |

[0090]

This fluorescent substance is expressed with general formula (calcium(1-0.0075-X) Eu0.0075TbX) 2Si5N8 by which Mn was added. In this example 47 thru/or the fluorescent substance of 51, oxygen contains 1.0 to 2.0%. In an example 47 thru/or 51, Eu concentration is 0.0075. an example 47 thru/or 51 -- setting -- the addition concentration of Tb -- 0.015, 0.03, 0.06, and 0. -- 1, 0.2, and the changed fluorescent substance were manufactured. An example 47 thru/or 51 use Tb 4O7 for a raw material. The example 1 of a comparison is shown for a comparison of the fluorescent substance which added only Eu which has not added co-activating agent Tb.

In order that an example 47 thru/or 51 may perform an example 1 thru/or the same production process as 15, the place which passes through the same configuration is omitted. In this raw material, at least one or more sorts may contain hundreds of ppm from several ppm among Mg, Sr, calcium, Ba, Zn, B, aluminum, Cu, Mn, Cr, and nickel. Each of examples 147 thru/or temperature characteristics of 51 is good. For example, the temperature characteristic of an example 50 of the temperature characteristic of an example 47 is very as good [at the time of 200 degrees C / at the time of 100 degrees C / 97.2% / at the time of 200 degrees C] at the time of 100 degrees C as 69.4% 77.0% 98.9%.

[0091]

<An example 52 thru/or 56>

An example 52 thru/or 56 manufactured the fluorescent substance which changed various basic configuration element calcium-Si-N-Eu and addition concentration of the co-activating agent Nd in Nd. A table 7 shows the example 52 which made various basic configuration element calcium-Si-N-Eu and addition concentration of the co-activating agent Nd in Nd change thru/or the chemical property of the fluorescent substance of 56, and a physical characteristic.

[0092]

[A table 7]

| | Eu濃度 | Ndの 添加濃度 | 色調 x | 色調 y | 発光輝度 (%) | 量子効率 (%) | ピーク波長 (nm) |
|-------|--------|-------------|---------|---------|-------------|-------------|---------------|
| 比較例1 | 0.0075 | 0 | 0.581 | 0.410 | 100.0 | 100.0 | 609 |
| 実施例52 | 0.0075 | 0.015 | 0.582 | 0.406 | 87.4 | 91.2 | 621 |
| 実施例53 | 0.0075 | 0.03 | 0.580 | 0.412 | 68.8 | 71.7 | 621 |
| 実施例54 | 0.0075 | 0.06 | 0.579 | 0.412 | 59.5 | 63.1 | 622 |
| 実施例55 | 0.0075 | 0.1 | 0.578 | 0.413 | 48.9 | 53.4 | 623 |
| 実施例56 | 0.0075 | 0.2 | 0.572 | 0.416 | 26.7 | 30.1 | 624 |

[0093]

This fluorescent substance is expressed with general formula (calcium(1-0.0075-X) Eu0.0075NdX) 2Si5N8 by which Mn was added. In this example 52 thru/or the fluorescent substance of 56, oxygen contains 1.0 to 2.1%. In an example 52 thru/or 56, Eu concentration is 0.0075. an example 52 thru/or 56 -- setting -- the addition concentration of Nd -- 0.015, 0.03, 0.06, and 0. -- 1, 0.2, and the changed fluorescent substance were manufactured. An example 52 thru/or 56 use Nd 2O3 for a raw material. The example 1 of a comparison is shown for a comparison of the fluorescent substance which added only Eu which has not added co-activating agent Nd.

In order that an example 52 thru/or 56 may perform an example 1 thru/or the same production process as 15, the place which passes through the same configuration is omitted. In this raw material, at least one or more sorts may contain hundreds of ppm from several ppm among Mg, Sr, calcium, Ba, Zn, B, aluminum, Cu, Mn, Cr, and nickel.

[0094]

In an example 52 thru/or 56, a color tone X and a color tone Y value change as the addition concentration of Nd increases. A color tone X value falls and a color tone Y value goes up as the addition concentration of Nd increases. This becomes a yellowy red color a little as compared with an example 54. On the other hand, peak wavelength is shifted to a long wavelength side as the addition concentration of Nd increases. By adding Nd, afterglow is long. An example 52 thru/or all of the temperature characteristic of 56 are very good. For example, the temperature characteristic of an example 55 of the temperature characteristic of an example 52 is very as good [at the time of 200 degrees C / at the time of 100 degrees C / 99.6% / at the time of 200 degrees C] at the time of 100 degrees C as 76.7% 77.6% 99.7%.

[0095]

<Luminescence equipment 1>

Luminescence equipment 1 is related with the white luminescence equipment which added the redness component. Drawing 1 is drawing showing the luminescence

equipment 1 concerning this invention.

[0096]

The semi-conductor layer 2 of the GaN layer of n mold and p mold is formed on silicon on sapphire 1, an electrode 3 is formed and this electrode 3 is connected conductively to the semi-conductor layer 2 of these n molds and p mold for luminescence equipment 1 by the conductive wire 14 with the leadframe 13. The upper part of a light emitting device 10 was covered by the fluorescent substance 11 and the coating member 12, and has covered the periphery of a leadframe 13, a fluorescent substance 11, and coating member 12 grade by the mould member 15. The laminating of the semi-conductor layer 2 is carried out to the order of n-GaN:Si, n-AlGaIn:Si, n-GaN, GaInN QWs, p-GaN:Mg, p-AlGaIn:Mg, and p-GaN:Mg on silicon on sapphire 1. This a part of n-GaN:Si layer is etched, and n mold electrode is formed. p mold electrode is formed on this p-GaN:Mg layer. The copper containing iron is used for a leadframe 13. the cup for loading a light emitting device 10 prepares in the upper part of mounting lead 13a -- having -- **** -- this cup -- die bond of this light emitting device 10 is mostly carried out to the base of a center section. nickel plating is performed to the bump 4 for connecting an electrode 3 and the conductive wire 14 conductively to the conductive wire 14 using gold. In a fluorescent substance 11, the fluorescent substance and YAG system fluorescent substance of an example 49 are mixed. What mixed an epoxy resin, a dispersing agent and barium titanate, titanium oxide, and said fluorescent substance 11 at a predetermined rate is used for the coating member 12. An epoxy resin is used for the mould member 15. The upper part with a radius [of the mould member 15 / of 2.4mm] and a height of about 7-10mm of this shell type of luminescence equipment 1 is cylindrical [of a semi-sphere].

When a current is passed to luminescence equipment 1, the blue light emitting device 10 which has the 1st emission spectrum excited by about 460nm emits light, and it has the 2nd emission spectrum which the wrap fluorescent substance 11 performs color tone conversion, and is [emission spectrum / this / 1st] different from said 1st emission spectrum in the semi-conductor layer 2. Moreover, the YAG system fluorescent substance contained in the fluorescent substance 11 shows the 3rd emission spectrum with the 1st emission spectrum. These 1st, 2nd, and 3rd emission spectrums serve as color mixture mutually, and the luminescence equipment 1 which wore redness and which emits light white can be offered.

[0097]

The fluorescent substance which mixed the fluorescent substance of an example 26, the coating member 12, and the yttrium gadolinium aluminum oxide fluorescent material (Y-Gd-aluminum-O:Ce) activated with the cerium is used for the fluorescent substance

11 of the luminescence equipment 1 concerning this invention. An example 26 is the fluorescent substance of calcium-Si-O-N:Eu and Pr. On the other hand, luminescence equipment 2 does not contain the fluorescent substance of an example 26, but the fluorescent substance of only the yttrium gadolinium aluminum oxide fluorescent material activated with the cerium is used for it. The fluorescent substance of $3(Y_{0.8}Gd_{0.2})Al_2O_3:Ce$ is used for the luminescence equipments 1 and 2 concerning this invention. Luminescence equipment 2 is emitting light in the combination of a blue light emitting device and the fluorescent substance of (Y-Gd-aluminum-O:Ce).

The weight ratio of the fluorescent substance 11 of luminescence equipment 1 is fluorescent substance =10:3.8:0.6 [of coating member: (Y-Gd-aluminum-O:Ce)] of the fluorescent substance:example 26. On the other hand, the weight ratio of the fluorescent substance of luminescence equipment 2 is mixed by the weight ratio of fluorescent substance =10:3.6 of coating member: (Y-Gd-aluminum-O:Ce).

[0098]

The luminescence equipment 2 using the luminescence equipment 1 concerning this invention, and a blue light emitting device and the fluorescent substance of Y-Gd-aluminum-O:Ce is compared. Although most color tones are not changing as compared with luminescence equipment 2, color rendering properties are improved. Although special color rendering indices R9 are insufficient with luminescence equipment 2, the improvement of R9 is made with luminescence equipment 1. A special color rendering index R9 is the value which measured the color gap of red with comparatively high saturation. Moreover, other special color rendering indices R8 and the value near 100% of R10 grade nearby improve. Lamp efficiency shows the high numeric value.

[0099]

<Luminescence equipment 3>

Luminescence equipment 3 is related with the luminescence equipment of an electric bulb color. Luminescence equipment 3 takes the same configuration as the luminescence equipment 1 of drawing 1. Drawing 9 is drawing showing the chromaticity coordinate of the luminescence equipment 3 concerning this invention.

[0100]

The fluorescent substance which mixed the fluorescent substance of an example 45, the coating member 12, and the yttrium gallium aluminum oxide fluorescent material (Y-Ga-aluminum-O:Ce) activated with the cerium is used for the fluorescent substance 11 of the luminescence equipment 3 concerning this invention. With this luminescence equipment 3, the fluorescent substance of a presentation of

Y₃(aluminum_{0.8}Ga_{0.2})₅O₁₂:Ce is used.

[0101]

When it excites by Ex=460nm, the peak wavelength of the fluorescent substance of Y-Ga-aluminum-O:Ce is 530-540nm. Similarly, the peak wavelength of the fluorescent substance of an example 49 is 625nm.

The weight ratio of these fluorescent substances 11 is mixed by the weight ratio [of the fluorescent substance:example 49] of fluorescent substance =10:4.0:1.08 of coating member: (Y-Ga-aluminum-O:Ce).

Thus, the luminescence equipment 3 using the mixed fluorescent substance is emitting light in the electric bulb color. According to drawing 13 which shows the chromaticity coordinate of luminescence equipment 3, the color tone X and the color tone Y are located in the field of white luminescence of a warm color system. 60% and color rendering properties are improved also for the special color rendering index R9 of luminescence equipment 3. Peak wavelength is also located in about 620nm and a red field, and can obtain the white luminescence equipment of an electric bulb color. The color temperature . color rendering properties Ra are good, and it has the luminescence property near an electric bulb color. Moreover, luminescence equipment 3 has the high luminescence property of 19 · 22 lm/W.

[0102]

<Luminescence equipment 4>

Drawing 10 is drawing showing the luminescence equipment 4 concerning this invention.

[0103]

The light emitting device 101 which has the 460nm InGaN system semi-conductor layer which has a luminescence peak in a blue field as a luminous layer is used. The p type semiconductor layer and the n-type-semiconductor layer are formed in this light emitting device 101 (not shown), and the conductive wire 104 connected with the lead electrode 102 is formed in this p type semiconductor layer and the n-type-semiconductor layer. The insulating sealing agent 103 was formed so that the periphery of the lead electrode 102 might be covered, and the short circuit is prevented. The window part 107 of the translucency prolonged from the lid 106 in the upper part of a package 105 is formed above the light emitting device 101. The homogeneous mixture of the fluorescent substance 108 concerning this invention and the coating member 109 is mostly applied to the inner surface of the window part 107 of this translucency on the whole surface. The fluorescent substance of an example 1 is used with luminescence equipment 1. A package 105 is a square whose one side which was able to take the corner is 8mm · 12mm.

[0104]

The indirect emission spectrum reflected with the reflecting plate and the emission spectrum directly injected from the light emitting device 101 are irradiated by the fluorescent substance 108 of this invention, and the emission spectrum which emitted light blue by the light emitting device 101 serves as a fluorescent substance which emits light white. To the fluorescent substance 108 of this invention, green system luminescence fluorescent substance $\text{SrAl}_2\text{O}_4\cdot\text{Eu}$, $\text{Y}_2\text{SiO}_5\cdot\text{Ce}$, $\text{Y}_2\text{SiO}_5\cdot\text{Tb}$, and $\text{MgAl}_2\text{O}_4\cdot\text{Ce}$, $\text{MgAl}_2\text{O}_4\cdot\text{Tb}$, and $\text{Sr}_2\text{MgSiO}_6\cdot\text{Ce}$, $\text{Sr}_2\text{MgSiO}_6\cdot\text{Tb}$, and $\text{Sr}_2\text{MgSiO}_6\cdot\text{Eu}$, ((Or more [among Mg, calcium, Sr and Ba]) At least one) Blue system luminescence fluorescent substance $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}\cdot\text{Eu}$, $5(\text{SrCaBa})(\text{PO}_4)_3\text{Cl}\cdot\text{Eu}$, $5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}\cdot\text{Eu}$, $2\text{B}(\text{at least 1 or more [among Mg, calcium, Sr, and Ba] })$ $5\text{O}_9\text{Cl}\cdot\text{Eu}$, $\text{Mn}(\text{BaCa})$ ((Or more [among Mg, calcium, Sr, and Ba]) at least one) $6\text{Cl}_2\cdot\text{Eu}$ -- a desired emission spectrum can be obtained by doping Eu, Mn, red system luminescence fluorescent substance $\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{Eu}$, $\text{La}_2\text{O}_3\cdot\text{Eu}$, $\text{Y}_2\text{O}_3\cdot\text{Eu}$, $\text{Ga}_2\text{O}_3\cdot\text{Eu}$, etc. (PO_4).

[0105]

The yield is 99% when a white LED lamp is formed using the luminescence equipment formed as mentioned above. Thus, by using the light emitting diode which is this invention, luminescence equipment can be produced with sufficient mass production nature, and dependability can offer little high luminescence equipment of color tone nonuniformity.

[0106]

<Luminescence equipment 5>

Drawing 11 is drawing showing the cap type luminescence equipment 4 concerning this invention.

[0107]

The same sign is given to the same member as the member in luminescence equipment 1, and the explanation is omitted.

[0108]

Luminescence equipment 4 is constituted by putting the cap 16 which consists of light transmission nature resin which distributed the fluorescent substance (not shown) on the front face of the mould member 15 of luminescence equipment 1. The cap 16 is making light transmission nature resin distribute a fluorescent substance to homogeneity. The light transmission nature resin containing this fluorescent substance is fabricated in the configuration which fits into the configuration of the mould member 15 of luminescence equipment 1. Or after putting in the light transmission nature resin containing a fluorescent substance in predetermined shuttering, the manufacture approach which pushes in luminescence equipment 1 in this shuttering, and casts it is

also possible. As a concrete ingredient of the light transmission nature resin of cap 16, transparence resin excellent in the temperature characteristic of an epoxy resin, a urea resin, silicone resin, etc. and weatherability, a silica sol, glass, an inorganic binder, etc. are used. Thermosetting resin, such as melamine resin besides the above and phenol resin, can be used. Moreover, thermoplastic rubbers, such as thermoplastics, such as polyethylene, polypropylene, a polyvinyl chloride, and polystyrene, a styrene-butadiene block copolymer, and segmented polyurethane, etc. can be used. Moreover, a dispersing agent, barium titanate, titanium oxide, an aluminum oxide, etc. may be made to contain with a fluorescent substance. Moreover, an optical stabilizing agent and a coloring agent may be made to contain. An example 43 is used for the fluorescent substance used for cap 16. An example 25 is used for the fluorescent substance 11 used into the cup of mounting lead 13a. However, in order to use a fluorescent substance for cap 16, the inside of the cup of mounting lead 13a is also good to accept it coating member 12.

[0109]

Thus, in case a part of light where the constituted luminescence equipment was emitted from the light emitting device 10 passes cap 16, wavelength conversion of it is carried out with the fluorescent substance of an example 43. This light by which wavelength conversion was carried out, and the light of the blue system by which wavelength conversion was not carried out with a fluorescent substance are mixed, and the light of a white system is emitted to the exterior from the front face of cap 16 as a result.

[0110]

[Effect of the Invention]

It has a very important technical meaning that the fluorescent substance which has an emission spectrum to a red field from the yellow which this invention can offer the white luminescence equipment of the warm color system with good luminous efficiency which wore redness a little, and is used combining a blue light emitting device etc. can be offered from the above thing, and the fluorescent substance with which improvement in effectiveness and endurance was achieved can be offered further.

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is drawing showing the luminescence equipment 1 concerning this invention.

[Drawing 2] It is drawing showing the manufacture approach of the fluorescent substance concerning this invention.

[Drawing 3] It is drawing showing the graph which measured the example 1 which made the co-activating agent Z in basic configuration element calcium-Si-N:Eu and Z

change variously thru/or the luminescence brightness of the fluorescent substance of 15.

[Drawing 4] It is drawing showing the measurement result of having measured the example 16 which made various basic configuration element calcium-Si-N:Eu and addition concentration of the co-activating agent La in La changing thru/or the luminescence brightness of the fluorescent substance of 24.

[Drawing 5] It is drawing showing the emission spectrum of the example 16 which made various basic configuration element calcium-Si-N:Eu and addition concentration of the co-activating agent La in La change thru/or the fluorescent substance of 24.

[Drawing 6] It is drawing showing the reflectance spectrum of the example 16 which made various basic configuration element calcium-Si-N:Eu and addition concentration of the co-activating agent La in La change thru/or the fluorescent substance of 24.

[Drawing 7] It is drawing showing the excitation spectrum of the example 16 which made various basic configuration element calcium-Si-N:Eu and addition concentration of the co-activating agent La in La change thru/or the fluorescent substance of 24.

[Drawing 8] It is the photograph with which (a) photoed the example 19 and (b) photoed the particle size of the fluorescent substance of an example 20.

[Drawing 9] It is drawing showing the chromaticity coordinate of the luminescence equipment 3 concerning this invention.

[Drawing 10] It is drawing showing the luminescence equipment 4 concerning this invention.

[Drawing 11] It is drawing showing the cap type luminescence equipment 5 concerning this invention.

[Description of Notations]

P1 Sr of a raw material and calcium are ground.

P2 Si of a raw material is ground.

P3 Sr of a raw material and calcium are nitrided in nitrogen-gas-atmosphere mind.

P4 Si of a raw material is nitrided in nitrogen-gas-atmosphere mind.

P5 The nitride of Sr, calcium, and Sr-calcium is ground.

P6 The nitride of Si is ground.

P7 The compound Eu 2O₃ of Eu is ground.

P8 The compound La 2O₃ of La is ground.

P9 The nitride of Sr, calcium, and Sr-calcium, the nitride of Si, compound Eu₂O₃ of Eu, and the compound La 2O₃ of La are mixed, and Mn 2O₃ is added.

P10 The mixture of the nitride of Sr, calcium, and Sr-calcium with which Mn was added, the nitride of Si, compound Eu₂O₃ of Eu, and the compound La 2O₃ of La is calcinated in an ammonia ambient atmosphere.

P11 Sr-calcium-Si-O-N:Eu by which Mn was added, fluorescent substance expressed

with La.

1 Substrate

2 Semi-conductor Layer

3 Electrode

4 Bump

10 Light Emitting Device

11 Fluorescent Substance

12 Coating Member

13 Leadframe

13a Mounting lead

13b Inner lead 14
 Conductive wire

15 Mould Member

16 Cap

101 Light Emitting Device

102 Lead Electrode

103 Insulating Sealing Agent

104 Conductive Wire

105 Package

106 Lid

107 Window Part

108 Fluorescent Substance

109 Coating Member

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-10786

(P2004-10786A)

(43) 公開日 平成16年1月15日(2004.1.15)

(51) Int. Cl.⁷

F 1

テーマコード(参考)

C09K 11/59

C09K 11/59

C Q D

4 H 0 0 1

C09K 11/08

C09K 11/08

J

5 C 0 4 3

C09K 11/65

C09K 11/65

C09K 11/66

C09K 11/66

C P P

C09K 11/67

C09K 11/67

審査請求 未請求 請求項の数 15 O L (全 29 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2002-167166 (P2002-167166)

(22) 出願日

平成14年6月7日(2002.6.7)

(71) 出願人 000226057

日亜化学工業株式会社

徳島県阿南市上中町岡491番地100

(72) 発明者 玉置 寛人

徳島県阿南市上中町岡491番地100

日亜化学工業株式会社内

(72) 発明者 高島 優

徳島県阿南市上中町岡491番地100

日亜化学工業株式会社内

(72) 発明者 亀島 正敏

徳島県阿南市上中町岡491番地100

日亜化学工業株式会社内

最終頁に続く

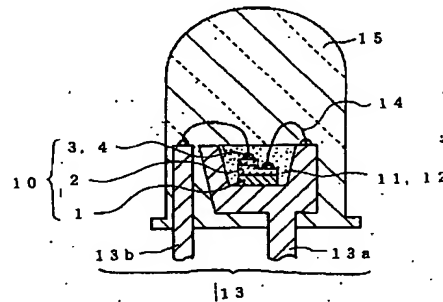
(54) 【発明の名称】 蛍光体

(57) 【要約】

【課題】 発光効率の良好なやや赤みを帯びた暖色系の白色の発光装置を提供すること、青色発光素子等と組み合わせて使用する黄から赤領域に発光スペクトルを有する蛍光体を提供すること。

【解決手段】 青色発光素子10により励起された発光スペクトルの一部を波長変換し、黄から赤色領域に発光スペクトルを有するMnが添加されたSr-Ca-Si-N:Eu、Z系(Zは、Pr、La、Tb等の希土類元素)シリコンナイトライド蛍光体11を有する発光装置に関する。

【選択図】 図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

第1の発光スペクトルの少なくとも一部を波長変換し、前記第1の発光スペクトルと異なる領域に第2の発光スペクトルを少なくとも1以上有する蛍光体であって、前記蛍光体は、 $L-M-N:Eu, Z$ (L は、 Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn のI I価からなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有する。 M は、 $C, Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Hf$ のIV価からなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有する。 N は、窒素である。 Eu は、ユウロピウムである。 Z は、希土類元素である。)であることを特徴とする蛍光体。

【請求項 2】

第1の発光スペクトルの少なくとも一部を波長変換し、前記第1の発光スペクトルと異なる領域に第2の発光スペクトルを少なくとも1以上有する蛍光体であって、前記蛍光体は、 $L-M-O-N:Eu, Z$ (L は、 Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn のI I価からなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有する。 M は、 $C, Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Hf$ のIV価からなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有する。 O は、酸素である。 N は、窒素である。 Eu は、ユウロピウムである。 Z は、希土類元素である。)であることを特徴とする蛍光体。

【請求項 3】

第1の発光スペクトルの少なくとも一部を波長変換し、前記第1の発光スペクトルと異なる領域に第2の発光スペクトルを少なくとも1以上有する蛍光体であって、前記蛍光体は、 $Ca-Si-N:Eu, Z$ 系、若しくは $Sr-Si-N:Eu, Z$ 系、若しくは $Sr-Ca-Si-N:Eu, Z$ 系 (Z は、希土類元素である。)シリコンナイトライドであることを特徴とする蛍光体。

【請求項 4】

第1の発光スペクトルの少なくとも一部を波長変換し、前記第1の発光スペクトルと異なる領域に第2の発光スペクトルを少なくとも1以上有する蛍光体であって、前記蛍光体は、 $Ca-Si-O-N:Eu, Z$ 系、若しくは $Sr-Si-O-N:Eu, Z$ 系、若しくは $Sr-Ca-Si-O-N:Eu, Z$ 系 (Z は、希土類元素である。)シリコンナイトライドであることを特徴とする蛍光体。

【請求項 5】

前記 Z は、 $Y, La, Ce, Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Lu$ のうち少なくとも1種以上が含有されていることを特徴とする請求項1乃至4の少なくともいずれか一項に記載の蛍光体。

【請求項 6】

前記 Z の添加量は、10.0重量%以下であることを特徴とする請求項1乃至5の少なくともいずれか一項に記載の蛍光体。

【請求項 7】

前記 O の含有量は、全組成量に対して3.0重量%以下であることを特徴とする請求項2又は4のいずれかに記載の蛍光体。

【請求項 8】

前記蛍光体には、 Mn が添加されていることを特徴とする請求項1乃至7の少なくともいずれか一項に記載の蛍光体。

【請求項 9】

前記蛍光体の Mn の添加量は、対応する $L, Sr-Ca, Sr, Ca$ に対して0.001~0.3モルであることを特徴とする請求項8に記載の蛍光体。

【請求項 10】

前記蛍光体の Mn の添加量は、対応する $L, Sr-Ca, Sr, Ca$ に対して0.0025~0.03モルであることを特徴とする請求項8に記載の蛍光体。

【請求項 11】

前記蛍光体は、 Mn の残留量が5000ppm以下であることを特徴とする請求項8乃至

10の少なくともいずれか一項に記載の蛍光体。

【請求項12】

前記蛍光体は、Mg、Sr、Ba、Zn、Ca、Ga、In、B、Al、Cu、Li、Na、K、Re、Ni、Cr、Mo、O及びFeからなる群より選ばれる少なくとも1種以上が含有されていることを特徴とする請求項1乃至11の少なくともいずれか一項に記載の蛍光体。

【請求項13】

前記蛍光体は、平均粒径が $3\mu\text{m}$ 以上であることを特徴とする請求項1乃至12の少なくともいずれか一項に記載の蛍光体。

【請求項14】

第1の発光スペクトルを有する発光素子と、
前記第1の発光スペクトルの少なくとも一部を波長変換し、前記第1の発光スペクトルと異なる領域に第2の発光スペクトルを少なくとも1以上有している蛍光体と、
を少なくとも有する発光装置であって、
前記蛍光体は、請求項1乃至13の少なくともいずれか1項に記載の蛍光体を用いていることを特徴とする発光装置。

【請求項15】

前記蛍光体は、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光体、セリウムで付活されたイットリウム・ガドリニウム・アルミニウム酸化物蛍光体、及びセリウムで付活されたイットリウム・ガリウム・アルミニウム酸化物蛍光体の少なくともいずれか1以上を含有していることを特徴とする請求項14に記載の発光装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ディスプレイ、液晶用バックライト、蛍光ランプ等の照明に使用される発光装置、特に発光装置に使用される蛍光体に関する。

【0002】

【従来の技術】

発光装置は、小型で電力効率が良く鮮やかな色の発光をする。また、発光素子ランプに用いられる発光素子は、半導体素子であるため球切れなどの心配がない。さらに初期駆動特性が優れ、振動やオン・オフ点灯の繰り返しに強いという特徴を有する。このような優れた特性を有するため、発光装置は、各種の光源として利用されている。

【0003】

発光素子の光の一部を蛍光体により波長変換し、当該波長変換された光と波長変換されない発光素子の光とを混合して放出することにより、発光素子の光と異なる発光色を発光する発光装置が開発されている。

例えば、白色の発光装置の場合、発光源の発光素子表面には、蛍光体が薄くコーティングされている。該発光素子は、InGa₂N系材料を使った青色発光素子である。また、コーティング層には、(Y, Gd)₃(Al, Ga)₅O₁₂の組成式で表されるYAG系蛍光体が使われている。

白色の発光装置の発光色は、光の混色の原理によって得られる。発光素子から放出された青色光は、蛍光体層の中へ入射した後、層内で何回かの吸収と散乱を繰り返した後、外へ放出される。一方、蛍光体に吸収された青色光は励起源として働き、黄色の蛍光を発する。この黄色光と青色光が混ぜ合わされて人間の目には白色として見える。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、公知の白色に発光する発光装置は、可視光領域の長波長側の発光が得られにくい
ため、やや青白い白色の発光装置となっていた。特に、店頭のディスプレイ用の照明や、
医療現場用の照明などにおいては、やや赤みを帯びた暖色系の白色の発光装置が、強く求め
られている。また、発光素子は、電球と比べて、一般に寿命が長く、人の目にやさしいた

め、電球色に近い白色の発光装置が、強く求められている。

【0005】

通常、赤みが増すと、発光装置の発光特性が低下する。人間の目が感じる色みは、380～780 nm領域の電磁波に明るさの感覚を生じる。それを表すものの一つの指標として、視感度特性がある。視感度特性は、山型になっており、550 nmがピークになっている。赤み成分の波長域である580 nm～680 nm付近と、550 nm付近とに、同じ電磁波が入射してきた場合、赤み成分の波長域の方が、暗く感じることに由来するものである。そのため、緑色、青色領域と同じ程度の明るさを感じるためには、赤色領域は、高密度の電磁波の入射が必要となる。

【0006】

また、従来の赤色発光の蛍光体は、近紫外から青色光励起による効率及び耐久性が十分でなく、実用化するまでに至っていない。

【0007】

従って、本発明は、発光効率の良好なやや赤みを帯びた暖色系の白色の発光装置を提供することを目的とする。また、青色発光素子等と組み合わせて使用する黄から赤領域に発光スペクトルを有する蛍光体を提供することを目的とする。さらに、効率、耐久性の向上が図られた蛍光体を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、本発明は、第1の発光スペクトルの少なくとも一部を波長変換し、前記第1の発光スペクトルと異なる領域に第2の発光スペクトルを少なくとも1以上有する蛍光体であって、前記蛍光体は、 $L-M-N:Eu, Z$ (L は、 Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn のII価からなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有する。 M は、 $C, Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Hf$ のIV価からなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有する。 N は、窒素である。 Eu は、ユウロピウムである。 Z は、希土類元素である。)であることを特徴とする蛍光体に関する。これにより、高輝度、高量子効率等、発光効率の向上を図ることができる。また、温度特性が極めて良好な蛍光体を提供することができる。これは、付活剤である Eu と、共付活剤である希土類元素 Z との組み合わせにより、共付活剤が融剤としての役割を果たし、フラックス効果を発揮する。このフラックス効果により、発光効率の向上が図られているものと考えられる。また、共付活剤が融剤としての役割を果たすことにより、増感作用を発揮し、発光効率の向上が図られているものと考えられる。蛍光増感とは、エネルギー伝達作用を利用して発光強度を高める目的でエネルギードナーとなる増感剤を共付活することをいう。

本発明に係る蛍光体は、例えば、発光素子やランプ等の発光源から放出される第1の発光スペクトルを波長変換し、該第1の発光スペクトルと異なる領域に第2の発光スペクトルを有する蛍光体である。

【0009】

本発明は、第1の発光スペクトルの少なくとも一部を波長変換し、前記第1の発光スペクトルと異なる領域に第2の発光スペクトルを少なくとも1以上有する蛍光体であって、前記蛍光体は、 $L-M-O-N:Eu, Z$ (L は、 Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn のII価からなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有する。 M は、 $C, Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Hf$ のIV価からなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有する。 O は、酸素である。 N は、窒素である。 Eu は、ユウロピウムである。 Z は、希土類元素である。)であることを特徴とする蛍光体に関する。これにより、原料に酸化物を用いたものを使用することができる。また、本発明に係る蛍光体の製造工程における焼成工程において、酸素が組成中に含有してくることも考えられる。この場合であっても、高い発光効率の蛍光体を提供することができる。

【0010】

本発明は、第1の発光スペクトルの少なくとも一部を波長変換し、前記第1の発光スペクトルと異なる領域に第2の発光スペクトルを少なくとも1以上有する蛍光体であって、前

記蛍光体は、 Ca-Si-N:Eu , Z系、若しくは Sr-Si-N:Eu , Z系、若しくは Sr-Ca-Si-N:Eu , Z系 (Zは、希土類元素である。) シリコンナイトライドであることを特徴とする蛍光体に関する。これにより、長波長側に第2の発光スペクトルを有する蛍光体を提供することができる。この原理は、460nm近傍の第1の発光スペクトルを有する光を蛍光体に照射すると該第1の発光スペクトルの波長変換が行われ、580~700nm近傍の長波長側に第2の発光スペクトルを有するからである。また、上記と同様に、共付活剤導入に伴い、フラックス効果、増感効果により高発光効率の蛍光体を提供することができる。また、共付活させることにより、色調が異なる蛍光体を提供することができる。色度図におけるX値とY値により色調が決定される。例えば、表1では、共付活させた蛍光体は、共付活させていない蛍光体と比較して、より赤色側にシフトしている。赤み成分を増強したいときに、本発明に係る蛍光体は、極めて有効である。さらに、共付活させることにより短残光にしたり、長残光にしたりすることができる。例えば、蛍光体を用いた発光装置をディスプレイ用にした場合、残光は短いほど良いため、短残光の蛍光体を使用することができる。

第1の発光スペクトルは、360~495nmの短波長側に発光スペクトルを有する発光素子、発光素子ランプ等からの光である。主に440~480nm近傍の発光スペクトルを有する青色発光素子であることが好ましい。一方、第2の発光スペクトルは、第1の発光スペクトルの少なくとも一部を波長変換し、第1の発光スペクトルと異なる領域に1以上の発光スペクトルを有する。この第2の発光スペクトルの少なくとも1部は、560~700nm近傍にピーク波長を有することが好ましい。本発明に係る蛍光体は、600~680nm近傍にピーク波長を有する。

本発明は、第1の発光スペクトルの少なくとも一部を波長変換し、前記第1の発光スペクトルと異なる領域に第2の発光スペクトルを少なくとも1以上有する蛍光体であって、前記蛍光体は、 Ca-Si-O-N:Eu , Z系、若しくは Sr-Si-O-N:Eu , Z系、若しくは Sr-Ca-Si-O-N:Eu , Z系 (Zは、希土類元素である。) シリコンナイトライドであることを特徴とする蛍光体に関する。これにより、酸化物原料を用いることができる。また、上記と同様に、共付活剤導入に伴い、フラックス効果、増感効果により高発光効率の蛍光体を提供することができる。

【0011】

前記Zは、Y、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Luのうち少なくとも1種以上が含有されていることが好ましい。共付活剤である希土類元素のうち、Y、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Luを用いることにより、発光効率の高い蛍光体を提供することができる。これは、希土類元素のうち、Y、La、Gd、Lu等は、発光中心がなく、フラックス効果、及び増感効果によるものと考えられる。また、希土類元素のうち、Pr、Dy、Tb、Ho、Er等は、発光中心をもち、増感効果によるものと考えられる。

【0012】

前記Zの添加量は、10.0重量%以下であることが好ましい。付活剤であるEu量、共付活剤であるZの濃度が所定量以上になると、濃度消光が生じ、発光効率の低下を生じるため、上記範囲内で、共付活剤Zを添加することが好ましいからである。

【0013】

前記Oの含有量は、全組成量に対して3.0重量%以下であることが好ましい。本発明に係る蛍光体の組成中に、酸素が含有されている。これは、主に原料物質に酸化物を使用するためである。酸化物原料が、融剤として働いていると考えられる。酸化物原料は、対応する金属原料と比べて一般的に安価であるため、原料コストを削減することができる。しかし、本発明に係る蛍光体の組成中における酸素は、発光輝度を低下させる場合がある。そのため、できるだけ系外に酸素を除去しておくことが好ましい。そこで、上記長所及び短所を比較考量して、上記蛍光体の組成中における酸素濃度を上記範囲に決定したものである。ただし、上記範囲外であっても、十分な発光効率を発揮するため、この範囲に限定されるものではない。

【0014】

前記蛍光体には、Mnが添加されていることが好ましい。製造工程においてMn若しくはMn化合物を添加したSr-Ca-Si-N:Eu, Z系の蛍光体を用いた場合、Mnが添加されていないSr-Ca-Si-N:Eu, Z系の蛍光体よりも、発光輝度、量子効率、エネルギー効率等の発光効率の向上が図られた。これは、Mn若しくはMn化合物が付活剤であるEu²⁺の拡散を促進させ、粒径を大きくし、結晶性の向上が図られたためであると考えられる。また、Eu²⁺を付活剤とする蛍光体において、Mnが増感剤として働き、付活剤Eu²⁺の発光強度の増大を図ったためと考えられる。

前記蛍光体は、その製造工程においてMn若しくはMn化合物を添加するが、焼成の工程でMnが飛散してしまい、最終生成物である蛍光体の組成中に当初添加量よりも微量のMnしか含まれない場合もある。従って、最終生成物である蛍光体の組成中には、添加当初の配合量よりも少ない量のMnが組成中に含まれるにすぎない。

上述の蛍光体に添加するMnは、通常、MnO₂、Mn₂O₃、Mn₃O₄、MnOOH等の酸化物、若しくは酸化水酸化物で加えられるが、これに限定されるものではなく、Mnメタル、Mn窒化物、イミド、アミド、若しくはその他の無機塩類でも良く、また、予め他の原料に含まれている状態でも良い。前記蛍光体は、その組成中にOが含まれている。Oは、原料となる各種Mn酸化物から導入されるか、本発明のMnによるEu拡散、粒成長、結晶性向上の効果を促進すると考えられる。すなわち、Mn添加の効果は、Mn化合物をメタル、窒化物、酸化物と変えても同様の効果が得られ、むしろ酸化物を用いた場合の効果が大きい。結果として蛍光体の組成中に微量のOが含まれたものが製造される。これにより、Mn化合物に酸素を含有していないものを用いる場合でも、Eu₂O₃等のその他原料、雰囲気等によりOが導入され、Oが含まれている化合物を使わなくても上記課題を解決できる。

前記蛍光体のMnの添加量は、対応するL、Sr-Ca、Sr、Caに対して0.001~0.3モルであることが好ましい。特に、前記蛍光体のMnの添加量は、対応するL、Sr-Ca、Sr、Caに対して0.0025~0.03モルであることが好ましい。原料中若しくは製造工程中、蛍光体にMnを添加することにより、発光輝度、エネルギー効率、量子効率等の発光効率の向上を図ることができる。

【0015】

前記蛍光体は、Mnの残留量が5000ppm以下であることが好ましい。前記蛍光体にMnを添加することにより発光効率の向上を図ることができるからである。但し、Mnは焼成時等に飛散してしまうため、原料中に添加するMn量と、製造後の組成中におけるMn量は、異なる。

【0016】

前記蛍光体は、Mg、Sr、Ba、Zn、Ca、Ga、In、B、Al、Cu、Li、Na、K、Re、Ni、Cr、Mo、O及びFeからなる群より選ばれる少なくとも1種以上が含有されていることが好ましい。前記蛍光体にMg、B等の成分構成元素を少なくとも含有することにより、発光輝度、量子効率等の発光効率の向上を図ることができる。この理由は定かではないが、上記L-M-N:Eu, Z等の基本構成元素にMg、B等の成分構成元素を含有することにより粉体の粒径が均一かつ大きくなり、結晶性が著しく良くなるためであると考えられる。結晶性を良くすることにより、第1の発光スペクトルを高効率に波長変換し、発光効率の良好な第2の発光スペクトルを有する蛍光体にすることができる。また、蛍光体の残光特性を任意に調整することができる。ディスプレイ、PDP等のように表示が連続して繰り返し行われるような表示装置では、残光特性が問題となる。そのため、蛍光体の基本構成元素に、B、Mg、Cr、Ni、Alなどを微量に含有させることにより、残光を抑えることができる。これにより、ディスプレイ等の表示装置に本発明に係る蛍光体を使用することができる。また、B等の添加剤は、H₃BO₃のような酸化物を加えても、発光特性を低下させることなく、前述したようにOもまた、拡散過程において、重要な役割を示すと考えられる。このように、前記シリコンナイトライドにMg、B等の成分構成元素を含有することにより、蛍光体の粒径、結晶性、エネルギー

一伝達経路が変わり、吸収、反射、散乱が変化し、発光及び光の取り出し、残光などの発光装置における発光特性に大きく影響を及ぼすからである。また、Sr、Ca、Ba等は、 Sr-Ca-Si-N:Eu 、Zの基本構成元素と混合し、混晶となる。混晶となることにより、ピーク波長を短波長側、若しくは、長波長側にシフトすることができるからである。

前記蛍光体は、平均粒径が $3\mu\text{m}$ 以上であることが好ましい。Mnが添加されていない Sr-Ca-Si-N:Eu 、Z系、 Sr-Si-N:Eu 、Z系、 Ca-Si-N:Eu 、Z系の蛍光体は、平均粒径が $1\sim 2\mu\text{m}$ 程度であるが、Mnを添加する上記シリコンナイトライドは、平均粒径が $3\mu\text{m}$ 以上である。この粒径の違いにより、粒径が大きいと発光輝度が向上し、光取り出し効率が上昇するなどの利点がある。

第1の発光スペクトルを有する発光素子と、前記第1の発光スペクトルの少なくとも一部を波長変換し、前記第1の発光スペクトルと異なる領域に第2の発光スペクトルを少なくとも1以上有している蛍光体と、を少なくとも有する発光装置であって、前記蛍光体は、本発明に係る蛍光体を用いていることを特徴とする発光装置に関する。これにより、発光素子が有する色と、異なる色に発光する発光装置を提供することができる。例えば、補色の関係にある青色と黄色、赤と青緑、緑と赤紫等とを組み合わせることにより白色に発光する発光装置を提供することができる。但し、白色に限られず、所望の発光色を有する発光装置を提供することができる。具体的には、 $440\sim 480\text{nm}$ 近傍の第1の発光スペクトルを有する青色発光素子を使用し、該第1の発光スペクトルを波長変換し $600\sim 660\text{nm}$ の第2の発光スペクトルを有する Sr-Ca-Si-N:Eu 、Z系の蛍光体を用いることにより、青色発光素子から発光する青色光と、蛍光体により波長変換された黄赤色光とが混合し、やや赤みを帯びた暖色系の白色に発光する発光装置を提供することができる。

発光装置に使用される蛍光体は、1種類のみに限定されず、異なるピーク波長を有する蛍光体を2以上組み合わせたものでもよい。例えば、 Sr-Ca-Si-N:Eu 、Z系の蛍光体では、 650nm 近傍に発光スペクトルを有するのに対し、 Sr-Si-N:Eu 、Z系の蛍光体は、 620nm 近傍に発光スペクトルを有する。これを所望量混合することにより $620\sim 650\text{nm}$ の波長範囲の所望の位置にピーク波長を有する蛍光体を製造することができる。この2種類の蛍光体を組み合わせた蛍光体を用いた発光装置は、1種類のみ蛍光体を用いた発光装置とは、異なる発光色を有する。これにより所望の発光色を有する発光装置を提供することができる。

【0017】

前記蛍光体は、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光体、セリウムで付活されたイットリウム・ガドリニウム・アルミニウム酸化物蛍光体、及びセリウムで付活されたイットリウム・ガリウム・アルミニウム酸化物蛍光体の少なくともいずれか1以上を含有していることが好ましい。セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光体の一例としては、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ がある。セリウムで付活されたイットリウム・ガドリニウム・アルミニウム酸化物蛍光体の一例としては、 $(\text{Y}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ がある。セリウムで付活されたイットリウム・ガリウム・アルミニウム酸化物蛍光体の一例としては、 $\text{Y}_3(\text{Al}_{0.8}\text{Ga}_{0.2})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ がある。本発明に係る蛍光体とセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光体等とを前記青色発光素子と組み合わせることにより、所望の白色に発光する発光装置を提供することができる。青色発光素子とセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光体との組み合わせから構成される発光装置は、やや青白い白色を示し、暖色系の色味が不足していたため、本発明に係る蛍光体を含有することにより、暖色系の色味を補うことができ、また蛍光体の配合量を適宜変えることにより種々の色味の白色発光装置を提供することができる。

【0018】

以上のように、本発明に係る発光装置は、発光効率の良好なやや赤みを帯びた暖色系の白色の発光装置を提供することができるという技術的意義を有する。また、青色発光素子等と組み合わせて使用する黄から赤領域に発光スペクトルを有する蛍光体を提供することが

できるという技術的意義を有する。

【0019】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に係る蛍光体及びその製造方法を、実施の形態及び実施例を用いて説明する。ただし、本発明は、この実施の形態及び実施例に限定されない。

【0020】

本発明の実施の形態に係る発光装置は、第1の発光スペクトルを有する発光素子と、前記第1の発光スペクトルの少なくとも一部を変換し、前記第1の発光スペクトルと異なる領域に第2の発光スペクトルを少なくとも1以上有している蛍光体と、を少なくとも有する発光装置である。具体的な発光装置の一例として、図1を用いて説明する。図1は、本発明に係る発光装置を示す図である。 10

【0021】

発光装置は、サファイア基板1の上部に積層された半導体層2と、該半導体層2に形成された正負の電極3から延びる導電性ワイヤ14で導電接続されたリードフレーム13と、該サファイア基板1と該半導体層2とから構成される発光素子10の外周を覆うようにリードフレーム13aのカップ内に設けられた蛍光体11とコーティング部材12と、該蛍光体11及び該リードフレーム13の外周面を覆うモールド部材15と、から構成されている。

【0022】

サファイア基板1上に半導体層2が形成され、該半導体層2の同一平面側に正負の電極3が形成されている。前記半導体層2には、発光層（図示しない）が設けられており、この発光層から出力される発光ピークは、青色領域にある460nm近傍の発光スペクトルを有する。 20

この発光素子10をダイボンダーにセットし、カップが設けられたリードフレーム13aにフェイスアップしてダイボンダ（接着）する。ダイボンダ後、リードフレーム13をワイヤーボンダーに移送し、発光素子の負電極3をカップの設けられたリードフレーム13aに金線でワイヤーボンダし、正電極3をもう一方のリードフレーム13bにワイヤーボンダする。

次に、モールド装置に移送し、モールド装置のディスペンサーでリードフレーム13のカップ内に蛍光体11及びコーティング部材12を注入する。蛍光体11とコーティング部材12とは、予め所望の割合に均一に混合しておく。 30

蛍光体11注入後、予めモールド部材15が注入されたモールド型枠の中にリードフレーム13を浸漬した後、型枠をはずして樹脂を硬化させ、図1に示すような砲弾型の発光装置とする。

【0023】

以下、本発明に係る発光装置の構成部材について詳述する。

【0024】

（蛍光体）

本発明の実施の形態に係る蛍光体は、 $L-M-N:Eu, Z$ 、又は、 $L-M-O-N:Eu, Z$ （Lは、Be、Mg、Ca、Sr、Ba、ZnのII価からなる群より選ばれた少なくとも1種以上を含有する。Mは、C、Si、Ge、Sn、Ti、Zr、HfのIV価からなる群より選ばれた少なくとも1種以上を含有する。Nは、窒素である。Euは、ユーロピウムである。Zは、希土類元素である。）で表される。 40

本発明の実施の形態に係る蛍光体中、主に $Ca-Si-N:Eu, Z$ 系、若しくは $Sr-Si-N:Eu, Z$ 系、若しくは $Sr-Ca-Si-N:Eu, Z$ 系、若しくは $Ca-Si-O-N:Eu, Z$ 系、若しくは $Sr-Si-O-N:Eu, Z$ 系、若しくは $Sr-Ca-Si-O-N:Eu, Z$ 系シリコンナイトライド蛍光体について説明するが、これに限定されるものではない。

【0025】

例えば、 $Ca-Ge-N:Eu, Z$ 系、 $Sr-Ge-N:Eu, Z$ 系、 $Sr-Ca-Ge$ 50

-N:Eu, Z系、Ca-Ge-O-N:Eu, Z系、Sr-Ge-O-N:Eu, Z系、Sr-Ca-Ge-O-N:Eu, Z系、Ba-Si-N:Eu, Z系、Sr-Ba-Si-N:Eu, Z系、Ba-Si-O-N:Eu, Z系、Sr-Ba-Si-O-N:Eu, Z系、Ca-Si-C-N:Eu, Z系、Sr-Si-C-N:Eu, Z系、Sr-Ca-Si-C-N:Eu, Z系、Ca-Si-C-O-N:Eu, Z系、Sr-Si-C-O-N:Eu, Z系、Sr-Ca-Si-C-O-N:Eu, Z系、Mg-Si-N:Eu, Z系、Mg-Ca-Sr-Si-N:Eu, Z系、Sr-Mg-Si-N:Eu, Z系、Mg-Si-O-N:Eu, Z系、Mg-Ca-Sr-Si-O-N:Eu, Z系、Sr-Mg-Si-O-N:Eu, Z系、Ca-Zn-Si-C-N:Eu, Z系、Sr-Zn-Si-C-N:Eu, Z系、Sr-Ca-Zn-Si-C-N:Eu, Z系、Ca-Zn-Si-C-O-N:Eu, Z系、Sr-Zn-Si-C-O-N:Eu, Z系、Sr-Ca-Zn-Si-C-O-N:Eu, Z系、Mg-Zn-Si-N:Eu, Z系、Mg-Ca-Zn-Sr-Si-N:Eu, Z系、Sr-Zn-Mg-Si-N:Eu, Z系、Mg-Zn-Si-O-N:Eu, Z系、Mg-Ca-Zn-Sr-Si-O-N:Eu, Z系、Sr-Mg-Zn-Si-O-N:Eu, Z系、Ca-Zn-Si-Sn-C-N:Eu, Z系、Sr-Zn-Si-Sn-C-N:Eu, Z系、Sr-Ca-Zn-Si-Sn-C-N:Eu, Z系、Ca-Zn-Si-Sn-C-O-N:Eu, Z系、Sr-Zn-Si-Sn-C-O-N:Eu, Z系、Sr-Ca-Zn-Si-Sn-C-O-N:Eu, Z系、Mg-Zn-Si-Sn-N:Eu, Z系、Mg-Ca-Zn-Sr-Si-Sn-N:Eu, Z系、Sr-Zn-Mg-Si-Sn-N:Eu, Z系、Mg-Zn-Si-Sn-O-N:Eu, Z系、Mg-Ca-Zn-Sr-Si-Sn-O-N:Eu, Z系、Sr-Mg-Zn-Si-Sn-O-N:Eu, Z系など種々の組み合わせの蛍光体を製造することができる。

希土類元素であるZは、Y、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Luのうち少なくとも1種以上が含有されていることが好ましいが、Sc、Sm、Tm、Ybが含有されていてもよい。これらの希土類元素は、単体の他、酸化物、イミド、アミド等の状態で原料中に混合する。希土類元素は、主に安定な3価の電子配置を有するが、Yb、Sm等は2価、Ce、Pr、Tb等は4価の電子配置を有する。酸化物の希土類元素を用いた場合、酸素の関与が蛍光体の発光特性に影響を及ぼす。つまり酸素を含有することにより発光輝度の低下を生じる場合もある。その反面、残光を短くするなどの利点もある。但し、Mnを用いた場合は、MnとOとのフラックス効果により粒径を大きくし、発光輝度の向上を図ることができる。

例えば、共付活剤としてLaを使用する。酸化ランタン (La_2O_3) は、白色の結晶で、空气中に放置すると速やかに炭酸塩に代わるため、不活性ガス雰囲気中で保存する。

例えば、共付活剤としてPrを使用する。酸化プラセオジム (Pr_6O_{11}) は、通常の希土類酸化物 Z_2O_3 と異なり、非化学量論的酸化物で、プラセオジムのシウ酸塩、水酸化物、炭酸塩などを空气中で焼く 800°C に加熱すると Pr_6O_{11} の組成をもつ黒色の粉体として得られる。 Pr_6O_{11} はプラセオジム化合物合成の出発物質となり、高純度のものも市販されている。

以下の実施例は、Mnが添加された Sr-Ca-Si-N:Eu, Z 、 Ca-Si-N:Eu, Z 、 Sr-Si-N:Eu, Z 、 $\text{Sr-Ca-Si-O-N:Eu, Z}$ 、 Ca-Si-O-N:Eu, Z 、 Sr-Si-O-N:Eu, Z 系シリコンナイトライドである。この蛍光体の基本構成元素は、一般式 $\text{L}_x\text{Si}_y\text{N}_{(2/3x+4/3y)}:\text{Eu, Z}$ 若しくは $\text{L}_x\text{Si}_y\text{O}_w\text{N}_{(2/3x+4/3y-2/3w)}:\text{Eu, Z}$ (Lは、Sr、Ca、SrとCaのいずれか。) で表される。一般式中、X及びYは、 $X=2$ 、 $Y=5$ 又は、 $X=1$ 、 $Y=7$ であることが好ましいが、任意のものも使用できる。具体的には、基本構成元素は、Mnが添加された $(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu, Z}$ 、 $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu, Z}$ 、 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu, Z}$ 、 $\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Si}_7\text{N}_{10}:\text{Eu, Z}$ 、 $\text{SrSi}_7\text{N}_{10}:\text{Eu, Z}$ 、 $\text{CaSi}_7\text{N}_{10}:\text{Eu, Z}$ で表される蛍光体を使用することが好ましいが、この蛍光体の組成中には、Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、

B、Al、Cu、Cr及びNiからなる群より選ばれる少なくとも1種以上が含有されていてもよい。但し、本発明は、この実施の形態及び実施例に限定されない。

Lは、Sr、Ca、SrとCaのいずれかである。SrとCaは、所望により配合比を変えることができる。

蛍光体の組成にSiを用いることにより安価で結晶性の良好な蛍光体を提供することができる。

【0026】

発光中心に希土類元素であるユウロピウムEuを用いる。ユウロピウムは、主に2価と3価のエネルギー準位を持つ。本発明の蛍光体は、母体のアルカリ土類金属系窒化ケイ素に対して、 Eu^{2+} を付活剤として用いる。 Eu^{2+} は、酸化されやすく、3価の Eu_2O_3 の組成で市販されている。しかし、市販の Eu_2O_3 では、Oの関与が大きく、良好な蛍光体が得られにくい。そのため、 Eu_2O_3 からOを、系外へ除去したものを使用することが好ましい。たとえば、ユウロピウム単体、窒化ユウロピウムを用いることが好ましい。但し、Mnを添加した場合は、その限りではない。

$\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$: Eu, Pr, $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$: Eu, Pr, $\text{Mg}_2\text{Si}_5\text{N}_8$: Eu, Pr, $\text{Zn}_2\text{Si}_5\text{N}_8$: Eu, Pr, $\text{SrSi}_7\text{N}_{10}$: Eu, Pr, $\text{BaSi}_7\text{N}_{10}$: Eu, Ce, $\text{MgSi}_7\text{N}_{10}$: Eu, Ce, $\text{ZnSi}_7\text{N}_{10}$: Eu, Ce, $\text{Sr}_2\text{Ge}_5\text{N}_8$: Eu, Ce, $\text{Ba}_2\text{Ge}_5\text{N}_8$: Eu, Pr, $\text{Mg}_2\text{Ge}_5\text{N}_8$: Eu, Pr, $\text{Zn}_2\text{Ge}_5\text{N}_8$: Eu, Pr, $\text{SrGe}_7\text{N}_{10}$: Eu, Ce, $\text{BaGe}_7\text{N}_{10}$: Eu, Pr, $\text{MgGe}_7\text{N}_{10}$: Eu, Pr, $\text{ZnGe}_7\text{N}_{10}$: Eu, Ce, $\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_5\text{N}_8$: Eu, Pr, $\text{Ba}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_5\text{N}_8$: Eu, Ce, $\text{Mg}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_5\text{N}_8$: Eu, Pr, $\text{Zn}_{1.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_5\text{N}_8$: Eu, Ce, $\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_7\text{N}_{10}$: Eu, La, $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_7\text{N}_{10}$: Eu, La, $\text{Mg}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_7\text{N}_{10}$: Eu, Nd, $\text{Zn}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_7\text{N}_{10}$: Eu, Nd, $\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ge}_7\text{N}_{10}$: Eu, Tb, $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ge}_7\text{N}_{10}$: Eu, Tb, $\text{Mg}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ge}_7\text{N}_{10}$: Eu, Pr, $\text{Zn}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Ge}_7\text{N}_{10}$: Eu, Pr, $\text{Sr}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_6\text{GeN}_{10}$: Eu, Pr, $\text{Ba}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_6\text{GeN}_{10}$: Eu, Pr, $\text{Mg}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_6\text{GeN}_{10}$: Eu, Y, $\text{Zn}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Si}_6\text{GeN}_{10}$: Eu, Y, $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$: Pr, $\text{Ba}_2\text{Si}_5\text{N}_8$: Pr, $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$: Tb, $\text{BaGe}_7\text{N}_{10}$: Ceなどが製造できるがこれに限定されない。

【0027】

添加物であるMnは、 Eu^{2+} の拡散を促進し、発光輝度、エネルギー効率、量子効率等の発光効率の向上を図る。Mnは、原料中に含有させるか、又は、製造工程中にMn単体若しくはMn化合物を含有させ、原料と共に焼成する。但し、Mnは、焼成後の基本構成元素中に含有されていないか、含有されていても当初含有量と比べて少量しか残存していない。これは、焼成工程において、Mnが飛散したためであると思われる。

蛍光体には、基本構成元素中に、若しくは、基本構成元素とともに、Mg、Sr、Ba、Zn、Ca、Ga、In、B、Al、Cu、Li、Na、K、Re、Ni、Cr、Mo、O及びFeからなる群より選ばれる少なくとも1種以上を含有する。これらの元素は、粒径を大きくしたり、発光輝度を高めたりする等の作用を有している。また、B、Mg、Cr及びNiは、残光を抑えることができるという作用を有している。通常、B、Mg、Cr等の添加物が添加されていない蛍光体の方が、添加物が添加されている蛍光体よりも残光を1/10に要する時間を1/2から1/4程度まで短縮することができる。

【0028】

本実施の形態に係る蛍光体11は、発光素子10によって発光された青色光の一部を吸収して黄から赤色領域の光を発光する。この蛍光体11を上記の構成を有する発光装置に使用して、発光素子10により発光された青色光と、蛍光体の赤色光とが混色により暖色系の白色に発光する発光装置を提供する。

【0029】

特に蛍光体 11 には、本発明に係る蛍光体の他に、セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質が含有されていることが好ましい。前記イットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質を含有することにより、所望の色度に調節することができるからである。セリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質は、発光素子 10 により発光された青色光の一部を吸収して黄色領域の光を発光する。ここで、発光素子 10 により発光された青色光と、イットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質の黄色光とが混色により青白い白色に発光する。従って、このイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質と前記蛍光体とを透光性を有するコーティング部材と一緒に混合した蛍光体 11 と、発光素子 10 により発光された青色光とを組み合わせることにより暖色系の白色の発光装置を提供することができる。この暖色系の白色の発光装置は、平均演色評価数 R_a が 75 乃至 95 であり色温度が 2000 乃至 8000 K である。特に好ましいのは、平均演色評価数 R_a 及び色温度が色度図における黒体放射の軌跡上に位置する白色の発光装置である。但し、所望の色温度及び平均演色評価数の発光装置を提供するため、イットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質及び蛍光体の配合量を、適宜変更することもできる。この暖色系の白色の発光装置は、特殊演色評価数 R_9 の改善を図っている。従来の青色発光素子とセリウムで付活されたイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質との組み合わせの白色に発光する発光装置は、特殊演色評価数 R_9 がほぼ 0 に近く、赤み成分が不足していた。そのため特殊演色評価数 R_9 を高めることが解決課題となっていたが、本発明に係る蛍光体をイットリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質中に含有することにより、特殊演色評価数 R_9 を 60 乃至 70 まで高めることができる。

【0030】

(蛍光体の製造方法)

次に、図 2 を用いて、本発明に係る蛍光体 $Sr-Ca-Si-O-N:Eu, La$ の製造方法を説明するが、本製造方法に限定されない。上記蛍光体には、 Mn が含有されている。

【0031】

原料の Sr, Ca を粉碎する (P1)。原料の Sr, Ca は、単体を使用することが好ましいが、イミド化合物、アミド化合物などの化合物を使用することもできる。また原料 Sr, Ca には、 $B, Al, Cu, Mg, MnO, Mn_2O_3, Al_2O_3$ などを含有するものでもよい。原料の Sr, Ca は、アルゴン雰囲気中、グローブボックス内で粉碎を行う。粉碎により得られた Sr, Ca は、平均粒径が約 $0.1 \mu m$ から $15 \mu m$ であることが好ましいが、この範囲に限定されない。 Sr, Ca の純度は、2N 以上であることが好ましいが、これに限定されない。より混合状態を良くするため、金属 Ca 、金属 Sr 、金属 Eu のうち少なくとも 2 以上を合金状態としたのち、窒化し、粉碎後、原料として用いることもできる。

【0032】

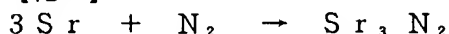
原料の Si を粉碎する (P2)。原料の Si は、単体を使用することが好ましいが、窒化物化合物、イミド化合物、アミド化合物などを使用することもできる。例えば、 $Si_3N_4, Si(NH_2)_2, Mg_2Si$ などである。原料の Si の純度は、3N 以上のものが好ましいが、 Al_2O_3, Mg 、金属ホウ化物 (Co_3B, Ni_3B, CrB)、酸化マンガ、 $H_3BO_3, B_2O_3, Cu_2O, CuO$ などの化合物が含有されていてもよい。 Si も、原料の Sr, Ca と同様に、アルゴン雰囲気中、若しくは、窒素雰囲気中、グローブボックス内で粉碎を行う。 Si 化合物の平均粒径は、約 $0.1 \mu m$ から $15 \mu m$ であることが好ましい。

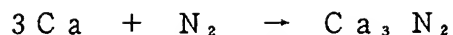
【0033】

次に、原料の Sr, Ca を、窒素雰囲気中で窒化する (P3)。この反応式を、化 1 に示す。

【0034】

【化 1】





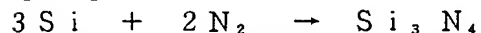
Sr、Caを、窒素雰囲気中、600～900℃、約5時間、窒化する。Sr、Caは、混合して窒化しても良いし、それぞれ個々に窒化しても良い。これにより、Sr、Caの窒化物を得ることができる。Sr、Caの窒化物は、高純度のものが好ましいが、市販のものも使用することができる。

【0035】

原料のSiを、窒素雰囲気中で窒化する(P4)。この反応式を、化2に示す。

【0036】

【化2】



ケイ素Siも、窒素雰囲気中、800～1200℃、約5時間、窒化する。これにより、窒化ケイ素を得る。本発明で使用する窒化ケイ素は、高純度のものが好ましいが、市販のものも使用することができる。

【0037】

Sr、Ca若しくはSr-Caの窒化物を粉碎する(P5)。Sr、Ca、Sr-Caの窒化物を、アルゴン雰囲気中、若しくは、窒素雰囲気中、グローブボックス内で粉碎を行う。

同様に、Siの窒化物を粉碎する(P6)。

また、同様に、Euの化合物Eu₂O₃を粉碎する(P7)。Euの化合物として、酸化ユウロピウムを使用するが、金属ユウロピウム、窒化ユウロピウムなども使用可能である。

。

【0038】

上記原料中には、Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr、O及びNiからなる群より選ばれる少なくとも1種以上が含有されていてもよい。また、Mg、Zn、B等の上記元素を以下の混合工程(P8)において、配合量を調節して混合することもできる。これらの化合物は、単独で原料中に添加することもできるが、通常、化合物の形態で添加される。この種の化合物には、H₃BO₃、Cu₂O₃、MgCl₂、MgO・CaO、Al₂O₃、金属ホウ化物(CrB、Mg₃B₂、AlB₂、MnB)、B₂O₃、Cu₂O、CuOなどがある。

Laの化合物La₂O₃を粉碎する(P8)。

酸化ランタンは、空気中に放置すると速やかに炭酸塩に代わるため、窒素雰囲気中で粉碎を行う。酸化ランタンは、高純度のものが好ましいが、市販のものも使用することができる。粉碎後のアルカリ土類金属の窒化物、窒化ケイ素及び酸化ユウロピウム、酸化ランタンの平均粒径は、約0.1μmから15μmであることが好ましい。

【0039】

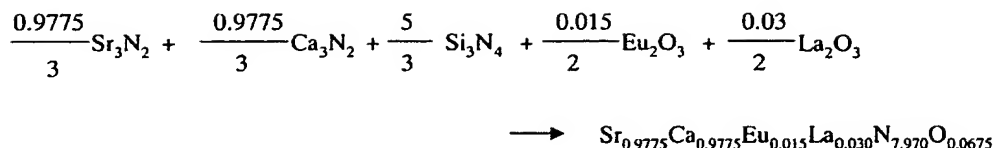
上記粉碎を行った後、Sr、Ca、Sr-Caの窒化物、Siの窒化物、Euの化合物Eu₂O₃、Laの化合物La₂O₃を混合し、Mn₂O₃を添加する(P9)。これらの混合物は、酸化されやすいため、Ar雰囲気中、又は、窒素雰囲気中、グローブボックス内で、混合を行う。

【0040】

最後に、Sr、Ca、Sr-Caの窒化物、Siの窒化物、Euの化合物Eu₂O₃の混合物、Laの化合物La₂O₃をアンモニア雰囲気中で、焼成する(P10)。焼成により、Mnが添加されたSr-Ca-Si-O-N:Eu、Laで表される蛍光体を得ることができる(P11)。この焼成による基本構成元素の反応式を、化3に示す。

【0041】

【化3】



【0042】

ただし、各原料の配合比率を変更することにより、目的とする蛍光体の組成を変更することができる。

10

【0043】

焼成は、管状炉、小型炉、高周波炉、メタル炉などを使用することができる。焼成温度は、1200から1700℃の範囲で焼成を行うことができるが、1400から1700℃の焼成温度が好ましい。焼成は、徐々に昇温を行い1200から1500℃で数時間焼成を行う一段階焼成を使用することが好ましいが、800から1000℃で一段階目の焼成を行い、徐々に加熱して1200から1500℃で二段階目の焼成を行う二段階焼成（多段階焼成）を使用することもできる。蛍光体11の原料は、窒化ホウ素（BN）材質のるつぼ、ポートを用いて焼成を行うことが好ましい。窒化ホウ素材質のるつぼの他に、アルミナ（ Al_2O_3 ）材質のるつぼを使用することもできる。

【0044】

20

以上の製造方法を使用することにより、目的とする蛍光体を得ることが可能である。

【0045】

(発光素子)

発光素子10は、III族窒化物系化合物発光素子であることが好ましい。発光素子10は、例えばサファイア基板1上にGaNバッファ層を介して、Siがアンドープのn型GaN層、Siがドープされたn型GaNからなるn型コンタクト層、アンドープGaN層、多重量子井戸構造の発光層（GaN障壁層／InGaN井戸層の量子井戸構造）、Mgがドープされたp型GaNからなるp型GaNからなるpクラッド層、Mgがドープされたp型GaNからなるp型コンタクト層が順次積層された積層構造を有し、以下のように電極が形成されている。但し、この構成と異なる発光素子10も使用できる。

30

【0046】

pオーミック電極は、p型コンタクト層上のほぼ全面に形成され、そのpオーミック電極上の一部にpパッド電極3が形成される。

【0047】

また、n電極は、エッチングによりp型コンタクト層からアンドープGaN層を除去してn型コンタクト層の一部を露出させ、その露出された部分に形成される。

【0048】

なお、本実施の形態では、多重量子井戸構造の発光層を用いたが、本発明は、これに限定されるものではなく、例えば、InGaNを利用した単一量子井戸構造としても良いし、Si、ZnがドープされたGaNを利用しても良い。

40

【0049】

また、発光素子10の発光層は、Inの含有量を変化させることにより、420nmから490nmの範囲において主発光ピークを変更することができる。また、発光波長は、上記範囲に限定されるものではなく、360～550nmに発光波長を有しているものを使用することができる。

【0050】

(コーティング部材)

コーティング部材12（光透光性材料）は、リードフレーム13のカップ内に設けられるものであり発光素子10の発光を変換する蛍光体11と混合して用いられる。コーティング部材12の具体的材料としては、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、シリコン樹脂などの温

50

度特性、耐候性に優れた透明樹脂、シリカゾル、ガラス、無機バインダーなどが用いられる。また、蛍光体11と共に拡散剤、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化アルミニウムなどを含有させても良い。また、光安定化剤や着色剤を含有させても良い。

【0051】

(リードフレーム)

リードフレーム13は、マウントリード13aとインナーリード13bとから構成される。

マウントリード13aは、発光素子10を配置させるものである。マウントリード13aの上部は、カップ形状になっており、カップ内に発光素子10をダイボンドし、該発光素子10の外周面を、カップ内を前記蛍光体11と前記コーティング部材12とで覆っている。カップ内に発光素子10を複数配置しマウントリード13aを発光素子10の共通電極として利用することもできる。この場合、十分な電気伝導性と導電性ワイヤ14との接続性が求められる。発光素子10とマウントリード13aのカップとのダイボンド(接着)は、熱硬化性樹脂などによって行うことができる。熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、イミド樹脂などが挙げられる。また、フェースダウン発光素子10などによりマウントリード13aとダイボンドすると共に電氣的接続を行うには、Agペースト、カーボンペースト、金属バンプなどを用いることができる。また、無機バインダーを用いることもできる。

インナーリード13bは、マウントリード13a上に配置された発光素子10の電極3から延びる導電性ワイヤ14との電氣的接続を図るものである。インナーリード13bは、マウントリード13aとの電氣的接触によるショートを避けるため、マウントリード13aから離れた位置に配置することが好ましい。マウントリード13a上に複数の発光素子10を設けた場合は、各導電性ワイヤ同士が接触しないように配置できる構成にする必要がある。インナーリード13bは、マウントリード13aと同様の材質を用いることが好ましく、鉄、銅、鉄入り銅、金、白金、銀などを用いることができる。

【0052】

(導電性ワイヤ)

導電性ワイヤ14は、発光素子10の電極3とリードフレーム13とを電氣的に接続するものである。導電性ワイヤ14は、電極3とオーミック性、機械的接続性、電気導電性及び熱伝導性が良いものが好ましい。導電性ワイヤ14の具体的材料としては、金、銅、白金、アルミニウムなどの金属及びそれらの合金などが好ましい。

【0053】

(モールド部材)

モールド部材15は、発光素子10、蛍光体11、コーティング部材12、リードフレーム13及び導電性ワイヤ14などを外部から保護するために設けられている。モールド部材15は、外部からの保護目的の他に、視野角を広げたり、発光素子10からの指向性を緩和したり、発光を収束、拡散させたりする目的も併せ持っている。これらの目的を達成するためモールド部材は、所望の形状にすることができる。また、モールド部材15は、凸レンズ形状、凹レンズ形状の他、複数積層する構造であっても良い。モールド部材15の具体的材料としては、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、シリコン樹脂、シリカゾル、ガラスなどの透光性、耐候性、温度特性に優れた材料を使用することができる。モールド部材15には、拡散剤、着色剤、紫外線吸収剤や蛍光物質を含有させることもできる。拡散剤としては、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化アルミニウム等が好ましい。コーティング部材12との材質の反発性を少なくするため、屈折率を考慮するため、同材質を用いることが好ましい。

【0054】

以下、本発明に係る蛍光体、発光装置について実施例を挙げて説明するが、この実施例に限定されるものではない。

【0055】

なお、温度特性は、25℃の発光輝度を100%とする相対輝度で示す。粒径は、F. S

. S. S. No. (Fisher Sub Sieve Sizer's No.) という空気透過法による値である。

【0056】

【実施例】

<実施例1乃至15>

実施例1乃至15は、基本構成元素Ca-Si-N:Eu, Zにおける共付活剤Zを種々変更した蛍光体を製造した。表1は、基本構成元素Ca-Si-N:Eu, Zにおける共付活剤Zを種々変更させた実施例1乃至15の蛍光体の化学的特性及び物理的特性を示す。図3は、基本構成元素Ca-Si-N:Eu, Zにおける共付活剤Zを種々変更させた実施例1乃至15の蛍光体の発光輝度を比較したグラフを示す。

10

【0057】

【表1】

| | Eu濃度 | 希土類元素 | 添加濃度 | イオン半径 (Å) | 色調 x | 色調 y | 発光輝度 (%) | 量子効率 (%) | ピーク波長 (nm) | 残光 1/10 (ms) | 含有量 | |
|-------|--------|-------|-------|--------------|---------|---------|-------------|-------------|---------------|-----------------|------|------|
| | | | | | | | | | | | O(%) | N(%) |
| 比較例1 | 0.0075 | — | — | 1.13 | 0.581 | 0.410 | 100 | 100 | 609 | 18.5 | 1.3 | 30.0 |
| 実施例1 | 0.0075 | Sc | 0.015 | 0.83 | 0.579 | 0.412 | 78.4 | 77.6 | 609 | 11.0 | 1.4 | 27.9 |
| 実施例2 | 0.0075 | Y | 0.015 | 1.06 | 0.582 | 0.409 | 98.2 | 99.1 | 609 | 6.5 | 1.2 | 30.8 |
| 実施例3 | 0.0075 | La | 0.015 | 1.22 | 0.583 | 0.409 | 111.4 | 111.9 | 609 | 12.5 | 1.1 | 33.5 |
| 実施例4 | 0.0075 | Ce | 0.015 | 1.18 | 0.582 | 0.409 | 92.8 | 94.7 | 609 | 20.5 | 1.3 | 31.1 |
| 実施例5 | 0.0075 | Pr | 0.015 | 1.16 | 0.586 | 0.408 | 105.4 | 106.8 | 609 | 23.5 | 1.4 | 30.4 |
| 実施例6 | 0.0075 | Nd | 0.015 | 1.15 | 0.582 | 0.409 | 87.4 | 91.2 | 621 | 74.5 | 1.3 | 31.8 |
| 実施例7 | 0.0075 | Sm | 0.015 | 1.13 | 0.582 | 0.410 | 51.1 | 50.8 | 608 | 2.5 | 1.3 | 31.5 |
| 実施例8 | 0.0075 | Gd | 0.015 | 1.11 | 0.582 | 0.409 | 96.4 | 97.2 | 609 | 44.5 | 1.4 | 30.2 |
| 実施例9 | 0.0075 | Tb | 0.015 | 1.09 | 0.582 | 0.409 | 99.1 | 100.4 | 610 | 26.0 | 1.3 | 30.7 |
| 実施例10 | 0.0075 | Dy | 0.015 | 1.07 | 0.585 | 0.409 | 96.4 | 96.7 | 609 | 41.5 | 1.5 | 30.3 |
| 実施例11 | 0.0075 | Ho | 0.015 | 1.05 | 0.584 | 0.410 | 89.7 | 89.5 | 609 | 11.0 | 1.4 | 30.0 |
| 実施例12 | 0.0075 | Er | 0.015 | 1.04 | 0.583 | 0.410 | 89.4 | 89.1 | 609 | 8.5 | 1.3 | 29.9 |
| 実施例13 | 0.0075 | Tm | 0.015 | 1.04 | 0.579 | 0.411 | 70.0 | 70.1 | 609 | 199.0 | 1.5 | 26.0 |
| 実施例14 | 0.0075 | Yb | 0.015 | 1 | 0.579 | 0.410 | 39.0 | 39.4 | 610 | 2.0 | 1.3 | 29.8 |
| 実施例15 | 0.0075 | Lu | 0.015 | 0.99 | 0.581 | 0.410 | 93.1 | 94.1 | 611 | 25.5 | 1.3 | 30.8 |

20

【0058】

実施例1乃至15の蛍光体は、一般式 $(Ca_{0.9775}, Eu_{0.0075}, Z_{0.015})_2 Si_5 N_8$ で表される、この実施例1乃至15の蛍光体には、酸素が1.0~1.6%含有している。実施例1乃至15において、Eu濃度は0.0075である。Eu濃度は、Caのモル濃度に対してのモル比である。また、共付活剤Zには、希土類元素Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luを使用した。共付活剤Zの添加濃度は、0.015である。Zの添加濃度は、Caのモル濃度に対してのモル比である。比較例1は、共付活剤Zを添加していないEuのみ添加した蛍光体を比較のため示す。

30

【0059】

なお、表1及び図3は、実施例1乃至15の共付活させた蛍光体の最適値を比較したデータではなく、一実施例である。例えば、表2、図4乃至図8に示すように、共付活剤La、付活剤Euの配合量等を変更した場合は、表1の共付活剤Laの配合量と異なる実施例の蛍光体が最も発光輝度が高いものであった。このことから、希土類元素の配合量及び焼成条件等を変更することにより、実施例1乃至15の蛍光体よりも発光輝度の高い蛍光体を製造することができる。

40

まず、窒化カルシウム、窒化ケイ素、酸化ユウロピウム、希土類元素の酸化物を、窒素雰囲気中、グローブボックス内で混合する。希土類元素の酸化物は、一般に Z_2O_3 で表されるが、セリウム、プラセオジウム、テルビウムは例外で、それぞれ酸化セリウム CeO_2 、酸化プラセオジウム Pr_6O_{11} 、酸化テルビウム Tb_4O_7 である。実施例1乃至15において、原料の混合比率(モル比)は、窒化カルシウム Ca_3N_2 :窒化ケイ素 Si_3N_4 :酸化ユウロピウム Eu_2O_3 :希土類元素の酸化物=1.955:5:0.015:0.030である。該原料中には、Mn、Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Cr及びNi等のうち少なくとも1種以上が数ppmから数百ppm含有されていてもよい。

50

【0060】

上記化合物を混合し、焼成を行う。焼成条件は、アンモニア雰囲気中、窒化ホウ素るつばに投入し、室温から約5時間かけて徐々に昇温して、約1350℃で5時間、焼成を行い、ゆっくりと5時間かけて室温まで冷却した。焼成後の基本構成元素は、 $(\text{Ca}_{0.9775}, \text{Eu}_{0.0075}, \text{Zr}_{0.015})_2 \text{Si}_5 \text{N}_8$ である。

【0061】

実施例2は、共付活剤ZにYを使用している。共付活剤Zを含有していない比較例1と比べて、短残光となっている。短残光とすることにより、ディスプレイ等の短残光が求められる製品に応用することができる。

【0062】

実施例3は、共付活剤ZにLaを使用している。実施例3は、比較例1と比べて、発光輝度が11.4%も増加している。発光輝度の増加により、比較例1と比べて、より明るい蛍光体を提供することができる。また、量子効率も良好である。さらに、実施例3は、比較例1と比べて、短残光になっている。

10

【0063】

実施例4は、共付活剤ZにCeを使用している。実施例4は、実施例3と同様、発光輝度の向上を図ることができる。

【0064】

実施例5は、共付活剤ZにPrを使用している。実施例5は、比較例1と比べて、発光輝度が5.4%も増加している。発光輝度の増加により、比較例1と比べて、より明るい蛍光体を提供することができる。また、比較例1と比べて、色調Y値は、変わらず、色調Xが変化している。色調Y値の変化により、比較例1よりも赤み成分が増大しており、より赤みを帯びた蛍光体を提供することができる。さらに、量子効率も良好である。

20

【0065】

実施例6は、共付活剤ZにNdを使用している。実施例6は、発光ピーク波長が621nmにシフトしており、赤みを増すことができる。実施例6は、比較例1と比べて、長残光になっている。

【0066】

実施例8は、共付活剤ZにGdを使用している。実施例8は、実施例3と同様、発光輝度の向上を図ることができる。

30

【0067】

実施例9は、共付活剤ZにTbを使用している。実施例9は、実施例3と同様、発光輝度の向上を図ることができる。実施例9は、量子効率も良好である。

【0068】

実施例10は、共付活剤ZにDyを使用している。実施例10は、実施例3と同様、発光輝度の向上を図ることができる。

【0069】

実施例11は、共付活剤ZにHoを使用している。実施例11は、実施例3と同様、発光輝度の向上を図ることができる。実施例11は、比較例1と比べて、短残光になっている。

40

【0070】

実施例12は、共付活剤ZにErを使用している。実施例12は、実施例3と同様、発光輝度の向上を図ることができる。実施例12は、比較例1と比べて、短残光になっている。

【0071】

実施例15は、共付活剤ZにLuを使用している。実施例15は、実施例3と同様、発光輝度の向上を図ることができる。実施例15は、比較例1と比べて、短残光になっている。

【0072】

実施例1乃至15の蛍光体の温度特性は、いずれも極めて良好である。温度特性は、発光

50

素子の表面に該蛍光体を設けたとき、蛍光体の組成が変化せずに、高い発光特性を示しているかを表すものであり、温度特性が高いものほど安定であることを示している。

実施例に係る蛍光体は、窒化ホウ素材質のるつぽを用い、アンモニア雰囲気中で焼成を行っている。この焼成条件下では、炉及びるつぽが浸食されることはないため、焼成品に不純物が混入することはない。窒化ホウ素材質のるつぽを使用することができ、モリブデンのるつぽを使用することはあまり好ましいとはいえない。モリブデンのるつぽを使用した場合、るつぽが浸食されモリブデンが蛍光体中に含有し、発光特性の低下を引き起こすことが考えられる。

このように、発光特性の向上は、より鮮やかな白色に発光する発光材料を提供することができる。また、発光特性の向上は、エネルギー効率を高めるため、省電力化も図ることができる。

＜実施例 16 乃至 24＞

実施例 16 乃至 24 は、基本構成元素 Ca-Si-N:Eu , La における共付活剤 La の添加濃度を種々変更した蛍光体を製造した。表 2 は、基本構成元素 Ca-Si-N:Eu , La における共付活剤 La の添加濃度を種々変更させた実施例 16 乃至 24 の蛍光体の化学的特性及び物理的特性を示す。図 4 は、基本構成元素 Ca-Si-N:Eu , La における共付活剤 La の添加濃度を種々変更させた実施例 16 乃至 24 の蛍光体の発光輝度を測定した測定結果を示す図である。図 5 は、基本構成元素 Ca-Si-N:Eu , La における共付活剤 La の添加濃度を種々変更させた実施例 16 乃至 24 の蛍光体の発光スペクトルを示す図である。図 6 は、基本構成元素 Ca-Si-N:Eu , La における共付活剤 La の添加濃度を種々変更させた実施例 16 乃至 24 の蛍光体の反射スペクトルを示す図である。図 7 は、基本構成元素 Ca-Si-N:Eu , La における共付活剤 La の添加濃度を種々変更させた実施例 16 乃至 24 の蛍光体の励起スペクトルを示す図である。図 8 (a) は実施例 19、図 8 (b) は実施例 20 の蛍光体の粒径を撮影した写真である。

【0073】

【表 2】

| | Eu濃度 | Laの 添加濃度 | 色調 x | 色調 y | 発光輝度 (%) | 量子効率 (%) | ピーク波長 (nm) | 平均粒径 (μm) | 温度特性 | | | 含有量 | |
|-------|--------|-------------|---------|---------|-------------|-------------|---------------|---------------------------|-------|-------|------|------|------|
| | | | | | | | | | 100°C | 200°C | 35°C | O(N) | H(N) |
| 比較例1 | 0.0075 | 0 | 0.581 | 0.410 | 100 | 100 | 609 | 2.8 | 99.5 | 75.4 | 99.1 | 1.3 | 31.6 |
| 実施例16 | 0.0075 | 0.005 | 0.581 | 0.410 | 101.8 | 101.7 | 609 | 3.0 | 98.5 | 74.3 | 98.7 | 1.2 | 31.6 |
| 実施例17 | 0.0075 | 0.01 | 0.582 | 0.409 | 106.6 | 107.0 | 609 | 3.3 | 98.2 | 74.0 | 98.7 | 1.2 | 31.9 |
| 実施例18 | 0.0075 | 0.015 | 0.583 | 0.409 | 111.4 | 111.9 | 609 | 3.6 | 98.8 | 75.3 | 98.8 | 1.3 | 31.2 |
| 実施例19 | 0.0075 | 0.02 | 0.583 | 0.409 | 113.5 | 114.3 | 609 | 3.7 | 98.6 | 74.9 | 99.4 | 1.4 | 31.3 |
| 実施例20 | 0.0075 | 0.03 | 0.582 | 0.410 | 108.4 | 105.9 | 608 | 3.6 | 99.0 | 77.4 | 98.7 | 1.4 | 30.9 |
| 実施例21 | 0.0075 | 0.04 | 0.582 | 0.409 | 100.6 | 101.5 | 609 | 3.5 | 99.2 | 74.4 | 97.9 | 1.7 | 30.1 |
| 実施例22 | 0.0075 | 0.06 | 0.582 | 0.410 | 98.7 | 98.0 | 609 | 3.6 | 98.0 | 70.6 | 98.6 | 1.9 | 29.6 |
| 実施例23 | 0.0075 | 0.1 | 0.582 | 0.409 | 88.3 | 89.9 | 609 | 3.7 | 98.2 | 70.8 | 95.9 | 2.4 | 28.4 |
| 実施例24 | 0.0075 | 0.2 | 0.582 | 0.409 | 64.8 | 66.6 | 610 | 3.9 | 98.1 | 69.9 | 98.1 | 3.6 | 26.5 |

【0074】

この蛍光体は、 Mn が添加された一般式 $(\text{Ca}_{(1-0.0075-x)}\text{Eu}_{0.0075}\text{La}_x)_2\text{Si}_5\text{N}_8$ で表される。この実施例 16 乃至 24 の蛍光体には、酸素が 1.0~1.6% 含有している。実施例 16 乃至 24 において、 Eu 濃度は 0.0075 である。実施例 16 乃至 24 において、 La の添加濃度を 0.005、0.01、0.015、0.02、0.03、0.04、0.06、0.1、0.2 と変えた蛍光体を製造した。実施例 16 乃至 24 は、原料に La_2O_3 を使用する。比較例 1 は、共付活剤 La を添加していない Eu のみ添加した蛍光体を比較のため示す。

実施例 16 乃至 24 は、実施例 1 乃至 15 と同様の製造工程を行うため、同様な構成を経るところは、省略する。該原料中には、 Mg 、 Sr 、 Ca 、 Ba 、 Zn 、 B 、 Al 、 Cu 、 Mn 、 Cr 及び Ni のうち少なくとも 1 種以上が数 ppm から数百 ppm 含有されていてもよい。

【0075】

実施例 16 乃至 24 において、色調 X 及び色調 Y 値は、ほぼ同じである。ピーク波長もほ

は同じである。これに対して、Laの添加濃度を徐々に増やしていくに従い、発光輝度が向上する。これは、フラックス効果によるものと考えられる。Laの添加濃度が0.02のときをピークに、発光輝度は低下していく。これは、濃度消光によるものと考えられる。

また、残光は、実施例16乃至24のいずれも比較例1と比べて、短くなっている。

さらに、温度特性は、実施例16乃至24のいずれも極めて良好である。

【0076】

実施例19の平均粒径は、 $3.7\mu\text{m}$ 、実施例20の平均粒径は、 $3.6\mu\text{m}$ である。これに対して比較例1の平均粒径は、 $2.8\mu\text{m}$ である。このことから、平均粒径が $3.0\mu\text{m}$ 以上で、発光輝度の向上を図ることができた。

10

【0077】

<実施例25乃至35>

実施例25乃至35は、基本構成元素Ca-Si-N:Eu, Prにおける共付活剤Prの添加濃度を種々変更した蛍光体を製造した。表3は、基本構成元素Ca-Si-N:Eu, Prにおける共付活剤Prの添加濃度を種々変更させた実施例25乃至35の蛍光体の化学的特性及び物理的特性を示す。

【0078】

【表3】

| | Eu濃度 | Prの 添加濃度 | 色調 x | 色調 y | 発光輝度 (%) | 量子効率 (%) | ピーク波長 (nm) | 平均粒径 (μm) |
|-------|--------|-------------|---------|---------|-------------|-------------|---------------|---------------------------|
| 比較例1 | 0.0075 | 0 | 0.581 | 0.410 | 100.0 | 100 | 609 | 2.8 |
| 実施例25 | 0.0075 | 0.0025 | 0.582 | 0.410 | 103.3 | 102.8 | 609 | 2.7 |
| 実施例26 | 0.0075 | 0.005 | 0.582 | 0.410 | 105.7 | 105.7 | 610 | 2.9 |
| 実施例27 | 0.0075 | 0.0075 | 0.582 | 0.409 | 101.8 | 102.2 | 610 | 3.4 |
| 実施例28 | 0.0075 | 0.01 | 0.582 | 0.409 | 98.8 | 99.3 | 610 | 3.3 |
| 実施例29 | 0.0075 | 0.0125 | 0.582 | 0.409 | 96.7 | 97.2 | 610 | 3.4 |
| 実施例30 | 0.0075 | 0.015 | 0.582 | 0.409 | 96.5 | 97.2 | 610 | 3.1 |
| 実施例31 | 0.0075 | 0.0175 | 0.582 | 0.410 | 96.1 | 97.2 | 610 | 3.3 |
| 実施例32 | 0.0075 | 0.02 | 0.582 | 0.409 | 93.4 | 94.3 | 610 | 3.1 |
| 実施例33 | 0.0075 | 0.03 | 0.581 | 0.410 | 94.6 | 95.4 | 610 | 3.6 |
| 実施例34 | 0.0075 | 0.06 | 0.581 | 0.410 | 84.4 | 86.1 | 610 | 3.5 |
| 実施例35 | 0.0075 | 0.1 | 0.581 | 0.411 | 70.3 | 71.9 | 613 | 3.3 |

20

30

【0079】

この蛍光体は、Mnが添加された一般式 $(\text{Ca}_{(1-0.0075-x)}\text{Eu}_{0.0075}\text{Pr}_x)_2\text{Si}_5\text{N}_8$ で表される。この実施例25乃至35の蛍光体には、酸素が1.0~1.6%含有している。実施例25乃至35において、Eu濃度は0.0075である。実施例25乃至35において、Prの添加濃度を0.0025、0.005、0.0075、0.01、0.0125、0.015、0.0175、0.02、0.03、0.06、0.1と変えた蛍光体を製造した。実施例25乃至35は、原料に Pr_6O_{11} を使用する。比較例1は、共付活剤Prを添加していないEuのみ添加した蛍光体を比較のため示す。

40

実施例25乃至35は、実施例1乃至15と同様の製造工程を行うため、同様な構成を経るところは、省略する。該原料中には、Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr及びNiのうち少なくとも1種以上が数ppmから数百ppm含有されていてもよい。

【0080】

実施例25乃至35において、色調X及び色調Y値は、ほぼ同じである。ピーク波長もほぼ同じである。これに対して、Prの添加濃度を徐々に増やしていくに従い、発光輝度が

50

向上する。これは、増感効果によるものと考えられる。Prの添加濃度が0.005のときをピークに、発光輝度は低下していく。これは、濃度消光によるものと考えられる。実施例30は、発光輝度の向上が見られた。温度特性は、実施例25乃至35のいずれも極めて良好である。例えば、実施例26の温度特性は、100℃のとき99.2%、200℃のとき68.1%、実施例30の温度特性は、100℃のとき98.6%、200℃のとき74.8%と、極めて良好である。

【0081】

実施例27乃至35において、平均粒径が3.0μm以上の蛍光体が生成されており、高い発光輝度を示していた。

【0082】

10

<実施例36乃至39>

実施例36乃至39は、基本構成元素Ca-Si-N:Eu, PrにおけるEu濃度を種々変更した蛍光体を製造した。表4は、基本構成元素Ca-Si-N:Eu, PrにおけるEu濃度を種々変更させた実施例36乃至39の蛍光体の化学的特性及び物理的特性を示す。

【0083】

【表4】

| | Eu濃度 | Prの 添加濃度 | 色調 x | 色調 y | 発光輝度 (%) | 量子効率 (%) | ピーク波長 (nm) |
|-------|--------|-------------|---------|---------|-------------|-------------|---------------|
| 比較例1 | 0.0075 | 0 | 0.581 | 0.410 | 100.0 | 100 | 609 |
| 実施例36 | 0.0075 | 0.005 | 0.582 | 0.410 | 105.7 | 105.7 | 610 |
| 実施例37 | 0.015 | 0.005 | 0.584 | 0.407 | 112.3 | 113.9 | 609 |
| 実施例38 | 0.03 | 0.005 | 0.588 | 0.403 | 117.3 | 123.9 | 610 |
| 実施例39 | 0.06 | 0.005 | 0.590 | 0.401 | 109.2 | 119.6 | 612 |

20

【0084】

この蛍光体は、Mnが添加された一般式 $(Ca_{(1-y-0.005)}Eu_yPr_{0.005})_2Si_3N_8$ で表される。この実施例36乃至39の蛍光体には、酸素が1.0~1.6%含有している。実施例36乃至39において、Prの添加濃度は0.005である。実施例36乃至39において、Eu濃度を0.0075、0.015、0.03、0.06と変えた蛍光体を製造した。実施例36乃至39は、原料にPr₆O₁₁を使用する。

実施例36乃至39は、実施例1乃至15と同様の製造工程を行うため、同様な構成を経るところは、省略する。該原料中には、Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr及びNiのうち少なくとも1種以上が数ppmから数百ppm含有されていてもよい。

【0085】

実施例36乃至39において、色調X及び色調Y値は、Eu濃度により異なる。Eu濃度が増加するにつれて、赤み成分が増加しており、より赤みを帯びた蛍光体を提供することができる。また、Eu濃度が増加するにつれて、発光輝度が向上する。特に、発光輝度は、実施例37及び38のいずれも極めて高い。これは、増感効果によるものと考えられる。温度特性は、実施例36乃至39のいずれも極めて良好である。

40

<実施例40乃至46>

実施例40乃至46は、基本構成元素Sr-Ca-Si-N:Eu, LaにおけるSrとCaとの混合比率を種々変更した蛍光体を製造した。表5は、基本構成元素Sr-Ca-Si-N:Eu, Laにおける共付活剤Laの添加濃度を種々変更させた実施例40乃至46の蛍光体の化学的特性及び物理的特性を示す。

【0086】

【表5】

50

| | Sr/Ca | Eu濃度 | Laの 添加濃度 | 色調 x | 色調 y | 発光輝度 (%) | 量子効率 (%) | ピーク波長 (nm) |
|-------|-------|--------|-------------|---------|---------|-------------|-------------|---------------|
| 比較例1 | 0/10 | 0.0075 | 0 | 0.581 | 0.410 | 100.0 | 100 | 609 |
| 実施例40 | 0/10 | 0.0075 | 0.02 | 0.583 | 0.409 | 113.5 | 114.3 | 609 |
| 実施例41 | 3/7 | 0.0075 | 0.02 | 0.595 | 0.395 | 63.7 | 76.3 | 624 |
| 実施例42 | 4/6 | 0.0075 | 0.02 | 0.608 | 0.382 | 64.0 | 85.9 | 627 |
| 実施例43 | 5/5 | 0.0075 | 0.02 | 0.618 | 0.372 | 67.0 | 100.2 | 634 |
| 実施例44 | 6/4 | 0.0075 | 0.02 | 0.615 | 0.374 | 66.1 | 94.7 | 633 |
| 実施例45 | 7/3 | 0.0075 | 0.02 | 0.612 | 0.378 | 70.9 | 93.4 | 626 |
| 実施例46 | 10/0 | 0.0075 | 0.02 | 0.604 | 0.387 | 89.2 | 95.4 | 618 |

10

【0087】

この蛍光体は、一般式 $(\text{Sr}_x \text{Ca}_{1-x-0.0075-0.005}) \text{Eu}_{0.0075} \text{La}_{0.005})_2 \text{Si}_5 \text{N}_8$ で表される。この実施例40乃至46の蛍光体には、酸素が1.0～2.0%含有している。実施例40乃至46において、Eu濃度は0.0075、Laの添加濃度は0.02である。実施例40乃至46は、原料に La_2O_3 を使用する。比較例1は、 $\text{Sr}:\text{Ca}=0:10$ 、共付活剤Laを添加していないEuのみ添加した蛍光体を比較のため示す。

実施例40乃至46は、実施例1乃至15と同様の製造工程を行うため、同様な構成を経るところは、省略する。該原料中には、Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr及びNiのうち少なくとも1種以上が数ppmから数百ppm含有されていてもよい。

実施例40乃至46の蛍光体は、SrとCaの混晶系の蛍光体である。SrとCaとの混晶系の蛍光体は、SrとCaとの混合比率が変化することにより、色調、ピーク波長が変化する。ピーク波長は、Srが増加するに従って、長波長側にシフトする。 $\text{Sr}:\text{Ca}=5:5$ のとき、ピーク波長が最も長波長側にシフトしている。これにより、Ca-Si-N:Eu、Zよりも長波長側にピーク波長を有する赤みを帯びた暖色系の蛍光体を製造することができる。実施例40乃至46において、色調X及び色調Y値は、SrとCaとの混合比率により変化する。これにより所望の色調を有する蛍光体を製造することができる。例えば、Ca-Si-N:Eu、Laの蛍光体と、Sr-Ca-Si-O-N:Eu、Laの蛍光体とを混合した発光装置は、609nmから634nmの範囲内にピーク波長を有する所望の色調の発光装置を提供することができる。温度特性は、実施例40乃至46のいずれも極めて良好である。

【0088】

<実施例47乃至51>

実施例47乃至51は、基本構成元素Ca-Si-N:Eu、Tbにおける共付活剤Tbの添加濃度を種々変更した蛍光体を製造した。表6は、基本構成元素Ca-Si-N:Eu、Tbにおける共付活剤Tbの添加濃度を種々変更させた実施例47乃至51の蛍光体の化学的特性及び物理的特性を示す。

40

【0089】

【表6】

| | Eu濃度 | Tbの 添加濃度 | 色調 x | 色調 y | 発光輝度 (%) | 量子効率 (%) | ピーク波長 (nm) |
|-------|--------|-------------|---------|---------|-------------|-------------|---------------|
| 比較例1 | 0.0075 | 0 | 0.581 | 0.410 | 100.0 | 100.0 | 609 |
| 実施例47 | 0.0075 | 0.015 | 0.582 | 0.409 | 99.1 | 100.4 | 610 |
| 実施例48 | 0.0075 | 0.03 | 0.579 | 0.412 | 82.0 | 81.7 | 609 |
| 実施例49 | 0.0075 | 0.06 | 0.579 | 0.412 | 77.8 | 78.0 | 610 |
| 実施例50 | 0.0075 | 0.1 | 0.578 | 0.412 | 66.1 | 66.4 | 609 |
| 実施例51 | 0.0075 | 0.2 | 0.576 | 0.414 | 43.2 | 43.7 | 609 |

10

【0090】

この蛍光体は、Mnが添加された一般式 $(Ca_{(1-0.0075-x)}Eu_{0.0075}Tb_x)_2Si_5N_8$ で表される。この実施例47乃至51の蛍光体には、酸素が1.0~2.0%含有している。実施例47乃至51において、Eu濃度は0.0075である。実施例47乃至51において、Tbの添加濃度を0.015、0.03、0.06、0.1、0.2と変えた蛍光体を製造した。実施例47乃至51は、原料にTb₄O₇を使用する。比較例1は、共付活剤Tbを添加していないEuのみ添加した蛍光体を比較のため示す。

実施例47乃至51は、実施例1乃至15と同様の製造工程を行うため、同様な構成を経るところは、省略する。該原料中には、Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr及びNiのうち少なくとも1種以上が数ppmから数百ppm含有されていてもよい。実施例147乃至51の温度特性は、いずれも良好である。例えば、実施例47の温度特性は、100℃のとき98.9%、200℃のとき77.0%、実施例50の温度特性は、100℃のとき97.2%、200℃のとき69.4%と、極めて良好である。

【0091】

<実施例52乃至56>

実施例52乃至56は、基本構成元素Ca-Si-N:Eu, Ndにおける共付活剤Ndの添加濃度を種々変更した蛍光体を製造した。表7は、基本構成元素Ca-Si-N:Eu, Ndにおける共付活剤Ndの添加濃度を種々変更させた実施例52乃至56の蛍光体の化学的特性及び物理的特性を示す。

【0092】

【表7】

| | Eu濃度 | Ndの 添加濃度 | 色調 x | 色調 y | 発光輝度 (%) | 量子効率 (%) | ピーク波長 (nm) |
|-------|--------|-------------|---------|---------|-------------|-------------|---------------|
| 比較例1 | 0.0075 | 0 | 0.581 | 0.410 | 100.0 | 100.0 | 609 |
| 実施例52 | 0.0075 | 0.015 | 0.582 | 0.406 | 87.4 | 91.2 | 621 |
| 実施例53 | 0.0075 | 0.03 | 0.580 | 0.412 | 68.8 | 71.7 | 621 |
| 実施例54 | 0.0075 | 0.06 | 0.579 | 0.412 | 59.5 | 63.1 | 622 |
| 実施例55 | 0.0075 | 0.1 | 0.578 | 0.413 | 48.9 | 53.4 | 623 |
| 実施例56 | 0.0075 | 0.2 | 0.572 | 0.416 | 26.7 | 30.1 | 624 |

40

【0093】

この蛍光体は、Mnが添加された一般式 $(Ca_{(1-0.0075-x)}Eu_{0.0075}Nd_x)_2Si_5N_8$ で表される。この実施例52乃至56の蛍光体には、酸素が1.0~2.1%含有している。実施例52乃至56において、Eu濃度は0.0075である。実施例52乃至56において、Ndの添加濃度を0.015、0.03、0.06、0.1、0.2と変えた蛍光体を製造した。実施例52乃至56は、原料にNd₂O₃を

50

使用する。比較例 1 は、共付活剤 Nd を添加していない Eu のみ添加した蛍光体を比較のため示す。

実施例 5 2 乃至 5 6 は、実施例 1 乃至 1 5 と同様の製造工程を行うため、同様な構成を経るところは、省略する。該原料中には、Mg、Sr、Ca、Ba、Zn、B、Al、Cu、Mn、Cr 及び Ni のうち少なくとも 1 種以上が数 ppm から数百 ppm 含有されていてもよい。

【0094】

実施例 5 2 乃至 5 6 において、Nd の添加濃度が増加するに従って、色調 X 及び色調 Y 値が変化する。Nd の添加濃度が増加するに従って、色調 X 値は下がり、色調 Y 値は上がる。これにより実施例 5 4 と比較してやや黄赤色になる。一方、ピーク波長は、Nd の添加濃度が増加するに従って、長波長側にシフトしている。Nd を添加することにより、残光が長くなっている。温度特性は、実施例 5 2 乃至 5 6 のいずれも極めて良好である。例えば、実施例 5 2 の温度特性は、100℃のとき 99.7%、200℃のとき 77.6%、実施例 5 5 の温度特性は、100℃のとき 99.6%、200℃のとき 76.7% と、極めて良好である。

【0095】

< 発光装置 1 >

発光装置 1 は、赤味成分を付加した白色発光装置に関する。図 1 は、本発明に係る発光装置 1 を示す図である。

【0096】

発光装置 1 は、サファイア基板 1 上に n 型及び p 型の GaN 層の半導体層 2 が形成され、該 n 型及び p 型の半導体層 2 に電極 3 が設けられ、該電極 3 は、導電性ワイヤ 1 4 によりリードフレーム 1 3 と導電接続されている。発光素子 1 0 の上部は、蛍光体 1 1 及びコーティング部材 1 2 で覆われ、リードフレーム 1 3、蛍光体 1 1 及びコーティング部材 1 2 等の外周をモールド部材 1 5 で覆っている。半導体層 2 は、サファイア基板 1 上に n⁺ GaN:Si、n-AlGaInN:Si、n-GaN、GaInN QWs、p-GaN:Mg、p-AlGaInN:Mg、p-GaN:Mg の順に積層されている。該 n⁺ GaN:Si 層の一部はエッチングされて n 型電極が形成されている。該 p-GaN:Mg 層上には、p 型電極が形成されている。リードフレーム 1 3 は、鉄入り銅を用いる。マウントリード 1 3 a の上部には、発光素子 1 0 を積載するためのカップが設けられており、該カップのほぼ中央部の底面に該発光素子 1 0 がダイボンドされている。導電性ワイヤ 1 4 には、金を用い、電極 3 と導電性ワイヤ 1 4 を導電接続するためのバンプ 4 には、Ni メッキを施す。蛍光体 1 1 には、実施例 4 9 の蛍光体と YAG 系蛍光体とを混合する。コーティング部材 1 2 には、エポキシ樹脂と拡散剤、チタン酸バリウム、酸化チタン及び前記蛍光体 1 1 を所定の割合で混合したものを用いる。モールド部材 1 5 は、エポキシ樹脂を用いる。この砲弾型の発光装置 1 は、モールド部材 1 5 の半径 2 ~ 4 mm、高さ約 7 ~ 10 mm の上部が半球の円筒型である。

発光装置 1 に電流を流すと、ほぼ 460 nm で励起する第 1 の発光スペクトルを有する青色発光素子 1 0 が発光し、この第 1 の発光スペクトルを、半導体層 2 を覆う蛍光体 1 1 が色調変換を行い、前記第 1 の発光スペクトルと異なる第 2 の発光スペクトルを有する。また、蛍光体 1 1 中に含有されている YAG 系蛍光体は、第 1 の発光スペクトルにより、第 3 の発光スペクトルを示す。この第 1、第 2 及び第 3 の発光スペクトルが互いに混色となり赤みを帯びた白色に発光する発光装置 1 を提供することができる。

【0097】

本発明に係る発光装置 1 の蛍光体 1 1 は、実施例 2 6 の蛍光体と、コーティング部材 1 2 と、セリウムで付活されたイットリウム・ガドリニウム・アルミニウム酸化物蛍光物質 (Y-Gd-Al-O:Ce) とを混合した蛍光体を用いる。実施例 2 6 は、Ca-Si-O-N:Eu, Pr の蛍光体である。一方、発光装置 2 は、実施例 2 6 の蛍光体を含有しておらず、セリウムで付活されたイットリウム・ガドリニウム・アルミニウム酸化物蛍光物質のみの蛍光体を用いる。本発明に係る発光装置 1 及び 2 は、(Y_{0.8}Gd_{0.2})

3 Al₅O₁₂:Ceの蛍光体を使用する。発光装置2は、青色発光素子と(Y-Gd-A1-O:Ce)の蛍光体との組み合わせで発光を行っている。

発光装置1の蛍光体11の重量比は、コーティング部材:(Y-Gd-A1-O:Ce)の蛍光体:実施例26の蛍光体=10:3.8:0.6である。一方、発光装置2の蛍光体の重量比は、コーティング部材:(Y-Gd-A1-O:Ce)の蛍光体=10:3.6の重量比で混合している。

【0098】

本発明に係る発光装置1と、青色発光素子及びY-Gd-A1-O:Ceの蛍光体とを用いた発光装置2とを比較する。発光装置2と比較して色調はほとんど変化していないが、演色性が改善されている。発光装置2では、特殊演色評価数R9が不足していたが、発光装置1では、R9の改善が行われている。特殊演色評価数R9は、比較的彩度の高い赤色の色ずれを測定した値である。また、他の特殊演色評価数R8、R10等もより100%に近い値に改善されている。ランプ効率は、高い数値を示している。

【0099】

<発光装置3>

発光装置3は、電球色の発光装置に関する。発光装置3は、図1の発光装置1と同じ構成をとる。図9は、本発明に係る発光装置3の色度座標を示す図である。

【0100】

本発明に係る発光装置3の蛍光体11は、実施例45の蛍光体と、コーティング部材12と、セリウムで付活されたイットリウム・ガリウム・アルミニウム酸化物蛍光物質(Y-Ga-A1-O:Ce)とを混合した蛍光体を用いる。本発光装置3では、Y₃(Al₅Ga₅O₁₂):Ceの組成の蛍光体を使用する。

【0101】

Ex=460nmで励起するとY-Ga-A1-O:Ceの蛍光体のピーク波長が530~540nmである。同様に、実施例49の蛍光体のピーク波長は、625nmである。これら蛍光体11の重量比は、コーティング部材:(Y-Ga-A1-O:Ce)の蛍光体:実施例49の蛍光体=10:4.0:1.08の重量比で混合している。

このようにして混合した蛍光体を用いた発光装置3は、電球色に発光している。発光装置3の色度座標を示す図13によると、暖色系の白色発光の領域に色調X及び色調Yが位置している。発光装置3の特殊演色評価数R9も60%と演色性が改善されている。ピーク波長も620nm近傍と赤色領域に位置しており、電球色の白色発光装置を得ることができる。色温度、演色性Raも良好で、電球色に近い発光特性を有している。また、発光装置3は、19~22lm/Wという高い発光特性を有している。

【0102】

<発光装置4>

図10は、本発明に係る発光装置4を示す図である。

【0103】

発光層として発光ピークが青色領域にある460nmのInGa_{0.5}N系半導体層を有する発光素子101を用いる。該発光素子101には、p型半導体層とn型半導体層とが形成されており(図示しない)、該p型半導体層とn型半導体層には、リード電極102へ連結される導電性ワイヤ104が形成されている。リード電極102の外周を覆うように絶縁封止材103が形成され、短絡を防止している。発光素子101の上方には、パッケージ105の上部にあるリッド106から延びる透光性の窓部107が設けられている。該透光性の窓部107の内面には、本発明に係る蛍光体108及びコーティング部材109の均一混合物がほぼ全面に塗布されている。発光装置1では、実施例1の蛍光体を使用する。パッケージ105は、角部がとれた一辺が8mm~12mmの正方形である。

【0104】

発光素子101で青色に発光した発光スペクトルは、反射板で反射した間接的な発光スペクトルと、発光素子101から直接射出された発光スペクトルとが、本発明の蛍光体108に照射され、白色に発光する蛍光体となる。本発明の蛍光体108に、緑色系発光蛍光

体 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ 、 $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ 、 Tb 、 $\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}:\text{Ce}$ 、 Tb 、 $\text{Sr}_7\text{Al}_{12}\text{O}_{25}:\text{Eu}$ 、 $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})$ のうち少なくとも1以上) $\text{Ga}_2\text{S}_4:\text{Eu}$ 、青色系発光蛍光体 $\text{Sr}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}$ 、 $(\text{SrCaBa})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}$ 、 $(\text{BaCa})_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}:\text{Eu}$ 、 $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})$ のうち少なくとも1以上) $\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:\text{Eu}$ 、 Mn 、 $(\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})$ のうち少なくとも1以上) $(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2:\text{Eu}$ 、 Mn 、赤色系発光蛍光体 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 、 $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu}$ などをドーピングすることにより、所望の発光スペクトルを得ることができる。

【0105】

以上のようにして形成された発光装置を用いて白色LEDランプを形成すると、歩留まりは99%である。このように、本発明である発光ダイオードを使用することで、量産性良く発光装置を生産でき、信頼性が高く且つ色調ムラの少ない発光装置を提供することができる。

【0106】

<発光装置5>

図11は、本発明に係るキャップタイプの発光装置4を示す図である。

【0107】

発光装置1における部材と同一の部材には同一の符号を付して、その説明を省略する。

【0108】

発光装置4は、発光装置1のモールド部材15の表面に、蛍光体（図示しない）を分散させた光透過性樹脂からなるキャップ16を被せることにより構成される。キャップ16は、蛍光体を光透過性樹脂に均一に分散させている。この蛍光体を含有する光透過性樹脂を、発光装置1のモールド部材15の形状に嵌合する形状に成形している。または、所定の型枠内に蛍光体を含有する光透過性樹脂を入れた後、発光装置1を該型枠内に押し込み、成型する製造方法も可能である。キャップ16の光透過性樹脂の具体的材料としては、エポキシ樹脂、ユリア樹脂、シリコン樹脂などの温度特性、耐候性に優れた透明樹脂、シリカゾル、ガラス、無機バインダーなどが用いられる。上記の他、メラミン樹脂、フェノール樹脂等の熱硬化性樹脂を使用することができる。また、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン等の熱可塑性樹脂、スチレン-ブタジエンブロック重合体、セグメント化ポリウレタン等の熱可塑性ゴム等も使用することができる。また、蛍光体と共に拡散剤、チタン酸バリウム、酸化チタン、酸化アルミニウムなどを含有させても良い。また、光安定化剤や着色剤を含有させても良い。キャップ16に使用される蛍光体は、実施例43を使用する。マウントリード13aのカップ内に用いられる蛍光体11は、実施例25を用いる。しかし、キャップ16に蛍光体を用いるため、マウントリード13aのカップ内は、コーティング部材12のみでもよい。

【0109】

このように構成された発光装置は、発光素子10から放出された光の一部は、キャップ16を通過する際に、実施例43の蛍光体により波長変換される。かかる波長変換された光と、蛍光体により波長変換されなかった青色系の光とが混合され、結果として、キャップ16の表面からは、白色系の光が外部へ放出される。

【0110】

【発明の効果】

以上のことから、本発明は、発光効率の良好なやや赤みを帯びた暖色系の白色の発光装置を提供することができ、また、青色発光素子等と組み合わせて使用する黄から赤領域に発光スペクトルを有する蛍光体を提供することができ、さらに、効率、耐久性の向上が図られた蛍光体を提供することができるという極めて重要な技術的意義を有する。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明に係る発光装置1を示す図である。

【図2】 本発明に係る蛍光体の製造方法を示す図である。

【図3】 基本構成元素 $\text{Ca-Si-N}:\text{Eu}$ 、Zにおける共付活剤Zを種々変更させた実

施例 1 乃至 15 の蛍光体の発光輝度を比較したグラフを示す図である。

【図 4】基本構成元素 Ca-Si-N:Eu , La における共付活剤 La の添加濃度を種々変更させた実施例 16 乃至 24 の蛍光体の発光輝度を測定した測定結果を示す図である。

【図 5】基本構成元素 Ca-Si-N:Eu , La における共付活剤 La の添加濃度を種々変更させた実施例 16 乃至 24 の蛍光体の発光スペクトルを示す図である。

【図 6】基本構成元素 Ca-Si-N:Eu , La における共付活剤 La の添加濃度を種々変更させた実施例 16 乃至 24 の蛍光体の反射スペクトルを示す図である。

【図 7】基本構成元素 Ca-Si-N:Eu , La における共付活剤 La の添加濃度を種々変更させた実施例 16 乃至 24 の蛍光体の励起スペクトルを示す図である。

【図 8】(a) は実施例 19、(b) は実施例 20 の蛍光体の粒径を撮影した写真である。

【図 9】本発明に係る発光装置 3 の色度座標を示す図である。

【図 10】本発明に係る発光装置 4 を示す図である。

【図 11】本発明に係るキャップタイプの発光装置 5 を示す図である。

【符号の説明】

P1 原料の Sr 、 Ca を粉砕する。

P2 原料の Si を粉砕する。

P3 原料の Sr 、 Ca を窒素雰囲気中で窒化する。

P4 原料の Si を窒素雰囲気中で窒化する。

P5 Sr 、 Ca 、 Sr-Ca の窒化物を粉砕する。

P6 Si の窒化物を粉砕する。

P7 Eu の化合物 Eu_2O_3 を粉砕する。

P8 La の化合物 La_2O_3 を粉砕する。

P9 Sr 、 Ca 、 Sr-Ca の窒化物、 Si の窒化物、 Eu の化合物 Eu_2O_3 、 La の化合物 La_2O_3 を混合し、 Mn_2O_3 を添加する。

P10 Mn が添加された Sr 、 Ca 、 Sr-Ca の窒化物、 Si の窒化物、 Eu の化合物 Eu_2O_3 、 La の化合物 La_2O_3 の混合物をアンモニア雰囲気中で、焼成する。

P11 Mn が添加された Sr-Ca-Si-O-N:Eu , La で表される蛍光体。

1 基板

2 半導体層

3 電極

4 バンプ

10 発光素子

11 蛍光体

12 コーティング部材

13 リードフレーム

13a マウントリード

13b インナーリード

14 導電性ワイヤ

15 モールド部材

16 キャップ

101 発光素子

102 リード電極

103 絶縁封止材

104 導電性ワイヤ

105 パッケージ

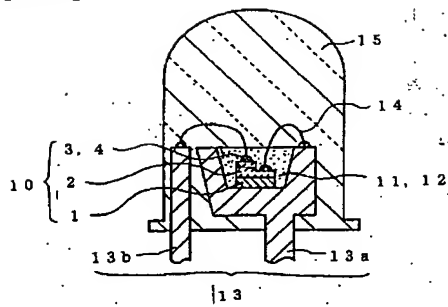
106 リッド

107 窓部

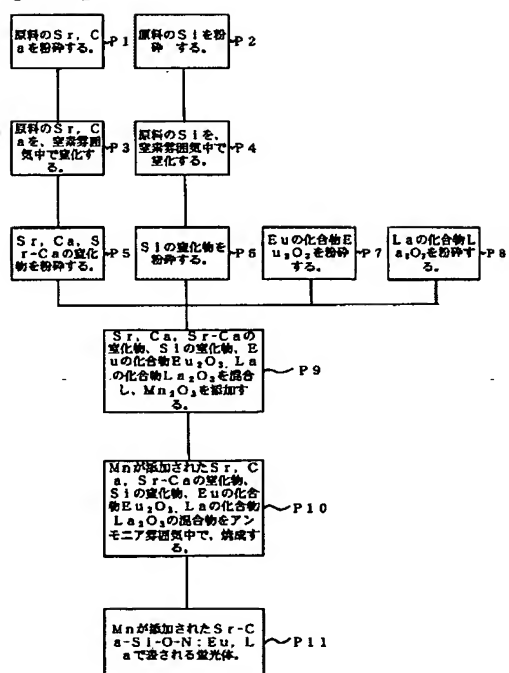
108 蛍光体

109 コーティング部材

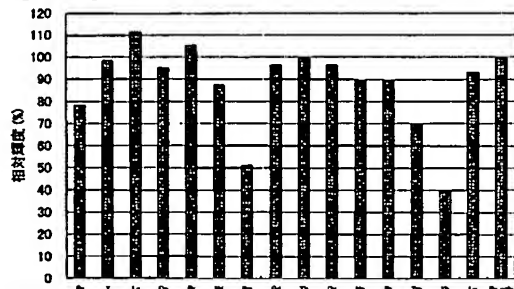
【図1】



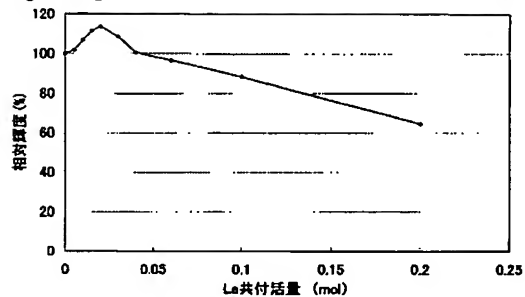
【図2】



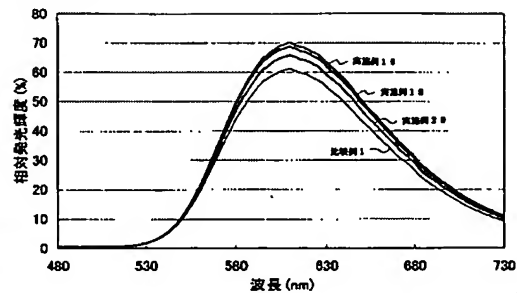
【図 3】



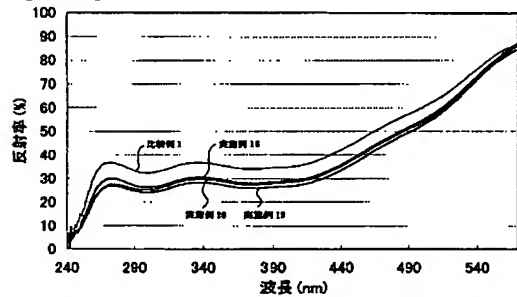
【図 4】



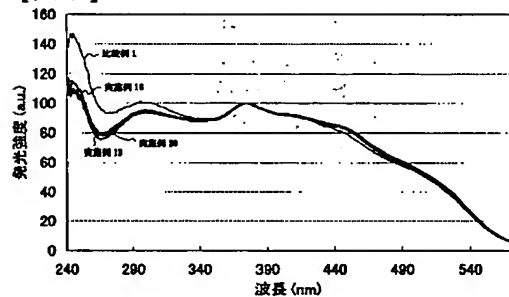
【図 5】



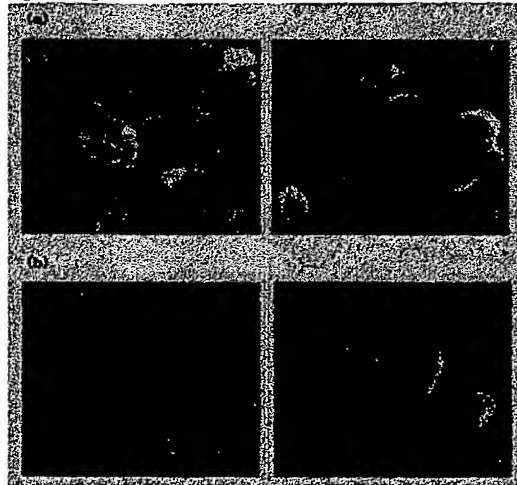
【図 6】



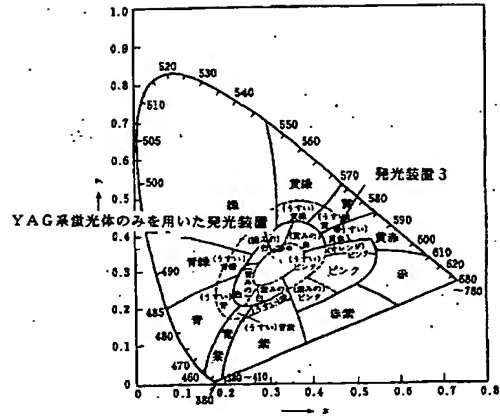
【図 7】



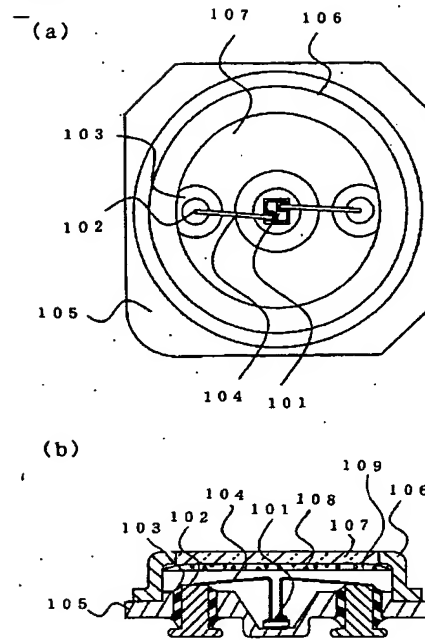
【図 8】



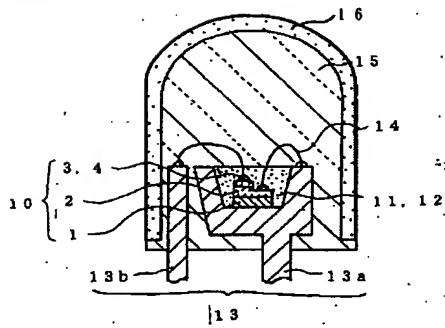
【図 9】



【図 10】



【図 11】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

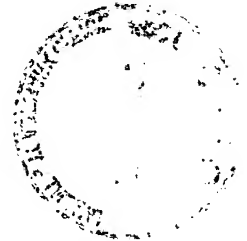
C 0 9 K 11/80
// H 0 1 J 61/44

F I

C 0 9 K 11/80 C P M
H 0 1 J 61/44 N

テーマコード (参考)

F ターム (参考) 4H001 CA02 CA04 CA05 XA03 XA04 XA05 XA06 XA07 XA08 XA11
XA12 XA13 XA14 XA20 XA22 XA24 XA26 XA29 XA30 XA31
XA32 XA38 XA39 XA40 XA42 XA49 XA50 XA56 XA64 XA72
YA00 YA58 YA63
5C043 AA02 DD28 EB01 EC18



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.